

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-263693  
(P2000-263693A)

(43) 公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テーマコード (参考)
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	J
C 2 3 C 28/00		C 2 3 C 28/00	C
H 0 5 K 1/03	6 7 0	H 0 5 K 1/03	6 7 0 Z

審査請求 有 請求項の数25 OL (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2000-20918(P2000-20918)  
 (22) 出願日 平成12年1月28日 (2000.1.28)  
 (31) 優先権主張番号 09/271,640  
 (32) 優先日 平成11年3月17日 (1999.3.17)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 599167467  
 ジーイーテク インコーポレイテッド  
 GA-TEK Inc.  
 アメリカ合衆国 オハイオ 44095, イ  
 ーストレイク, カーティス プールパー  
 ド 34929  
 (72) 発明者 ハリッシュ ディー. マーチャント  
 アメリカ合衆国 オハイオ 44233, ヒ  
 ンクリー, カナ サークル 2535  
 (74) 代理人 100078282  
 弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可撓性回路における微小亀裂防止のための銅による表面処理

(57) 【要約】

【課題】 可撓性回路は使用中に曲げおよび伸ばし得る。従って、電気的特性を維持するために、可撓性回路が高度の構造的な保全性を有することが所望される。構造的保全は、電気的不良を導く可撓性の回路の曲げおよび伸ばしによって引き起こされる機械的な疲労に対する耐性を提供する。電気的特性を改善した可撓性回路が望まれる。特性を導入するために改善された曲げを有する可撓性回路も望まれる。この関連で、高サイクル、低歪み疲労および低サイクル、高歪み疲労の両方に対する耐性を有する可撓性回路も望まれる。

【解決手段】 第一の可撓性ポリマーフィルム；少なくとも片側に微小亀裂防止層を有する銅層であって、この微小亀裂防止層は、可撓性積層体の、約18  $\mu$ mまでの厚さを有する銅層において少なくとも50,000,000の曲げサイクルの間、および/または約35  $\mu$ mまでの厚さを有する銅層において少なくとも20,000,000の曲げサイクルの間、微小亀裂を防止するのに十分である、銅層；ならびに第二の可撓性ポリマーフィルム、を包含する、可撓性積層体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 可撓性積層体であって、以下：第一の可撓性ポリマーフィルム；少なくとも片側に微小亀裂防止層を有する銅層であって、該微小亀裂防止層は、該可撓性積層体の、約  $18\mu\text{m}$  までの厚さを有する銅層において少なくとも 50,000,000 の曲げサイクルの間、および／または約  $35\mu\text{m}$  までの厚さを有する銅層において少なくとも 20,000,000 の曲げサイクルの間、微小亀裂を防止するのに十分である、銅層；ならびに第二の可撓性ポリマーフィルム、を包含する、可撓性積層体。

【請求項 2】 前記微小亀裂防止層が、酸性硫酸銅浴を用いて堆積された銅を含む、請求項 1 に記載の可撓性積層体。

【請求項 3】 前記微小亀裂防止層が、約  $0.02\mu\text{m}$  から約  $2\mu\text{m}$  の厚さを有する黒色酸化物層を含む、請求項 1 に記載の可撓性積層体。

【請求項 4】 前記微小亀裂防止層が、約  $0.01\mu\text{m}$  から約  $1\mu\text{m}$  の厚さを有する褐色酸化物層を含む、請求項 1 に記載の可撓性積層体。

【請求項 5】 前記微小亀裂防止層が、クロム酸塩溶液またはカソードクロム電解槽を用いて堆積されたクロム層を含み、該微小亀裂防止層が約  $25\text{\AA}$  から約  $125\text{\AA}$  の厚さを有する、請求項 1 に記載の可撓性積層体。

【請求項 6】 前記微小亀裂防止層が、クロム、亜鉛および水素阻害剤を含む酸性電解溶液を用いて堆積された、約  $25\text{\AA}$  から約  $125\text{\AA}$  の厚さを有する、亜鉛およびクロムを含む金属層を含む、請求項 1 に記載の可撓性積層体。

【請求項 7】 前記微小亀裂防止層が、通気された水または酸素プラズマを用いて形成される酸化物層を含む、請求項 1 に記載の可撓性積層体。

【請求項 8】 前記微小亀裂防止層が、亜鉛および水素阻害剤を含む酸性電解溶液を用いて堆積された、約  $2\text{\AA}$  から約  $60\text{\AA}$  の厚さを有する、亜鉛金属層を含む、請求項 1 に記載の可撓性積層体。

【請求項 9】 前記微小亀裂防止層が、少なくとも 1 つのニッケルタイコート層およびクロムタイコート層をさらに含み、該微小亀裂防止層が約  $30\text{\AA}$  から約  $500\text{\AA}$  の厚さを有する、請求項 2 に記載の可撓性積層体。

【請求項 10】 前記微小亀裂防止層が、約  $0.002\mu\text{m}$  から約  $0.1\mu\text{m}$  の厚さを有するシランカップリング剤層をさらに含む、請求項 4 に記載の可撓性積層体。

【請求項 11】 前記ポリマーフィルムが、少なくとも 1 つのポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、および縮合ポリマーを含む、請求項 1 に記載の可撓性積層体。

【請求項 12】 前記銅層が、約  $70\mu\text{m}$  までの厚さを有する、請求項 1 に記載の可撓性積層体。

【請求項 13】 前記第一の可撓性ポリマーフィルムと前記銅層との間に接着促進剤をさらに含む、請求項 1 に

記載の可撓性積層体。

【請求項 14】 前記第二の可撓性ポリマーフィルムと前記銅層との間に接着促進剤をさらに含む、請求項 1 に記載の可撓性積層体。

【請求項 15】 可撓性積層体の作製のプロセスであって、以下の工程：銅層を提供する工程；微小亀裂を防止するために該銅層を処理する工程；該銅層の第一の面を第一の可撓性ポリマーフィルムに付ける工程；該銅箔にパターン形成する工程；および第二の可撓性ポリマーフィルムを該銅層の第二の面に付ける工程を含む、プロセス。

【請求項 16】 微小亀裂を防止するために前記銅層を処理する工程が、該銅層を、約  $0.1\mu\text{m}$  から約  $10\mu\text{m}$  の厚さを有する微小亀裂防止層を提供するために十分な時間、約  $0.1\text{g/l}$  から約  $50\text{g/l}$  の硫酸銅を含む酸性硫酸銅浴と接触させる工程を含む、請求項 15 に記載のプロセス。

【請求項 17】 請求項 15 に記載のプロセスであって、微小亀裂を防止するために前記銅層を処理する工程が、該銅層を、酸化剤および必要に応じて水酸化物化合物と接触させる工程を含み、該酸化剤が、硝酸アンモニウム、過塩素酸アンモニウム、過硫酸アンモニウム、硝酸テトラメチルアンモニウム、硝酸テトラエチルアンモニウム、亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム、過炭酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、過ヨウ素酸ナトリウム、過硫酸ナトリウム、硝酸カリウム、亜硝酸カリウム、過ホウ酸カリウム、過塩素酸カリウム、過ヨウ素酸カリウム、過硫酸カリウム、硝酸ルビジウム、過塩素酸ルビジウム、硝酸マグネシウム、過塩素酸マグネシウム、次亜塩素酸カルシウム、硝酸カルシウム、過塩素酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、過塩素酸ストロンチウム、通気された水および酸素プラズマから選択される、プロセス。

【請求項 18】 微小亀裂を防止するために前記銅層を処理する工程が、該銅層を、約 1 秒から約 100 秒の時間、約  $0.1\text{g/l}$  から約  $10\text{g/l}$  のクロム酸塩を含むクロム酸塩溶液と接触させる工程を含む、請求項 15 に記載のプロセス。

【請求項 19】 微小亀裂を防止するために前記銅層を処理する工程が、該銅層を、約 2 秒から約 20 秒の時間、約  $10\text{ASF}$  から約  $40\text{ASF}$  の電流密度下で、約  $0.1\text{g/l}$  から約  $5\text{g/l}$  のクロム化合物を含むカソードクロム電解槽と接触させる工程を含む、請求項 15 に記載のプロセス。

【請求項 20】 微小亀裂を防止するために前記銅層を処理する工程が、該銅層を、約 1 秒から約 30 秒の時間、約  $1\text{ASF}$  から約  $100\text{ASF}$  の電流密度下で、約  $0.1\text{g/l}$  から約  $2\text{g/l}$  の亜鉛イオン、約  $0.3\text{g/l}$  から約  $5\text{g/l}$  のクロムイオン、および約  $5\text{ppm}$

から約1000ppmの水素阻害剤、を含むカソードクロム電解槽と接触させる工程を含む、請求項15に記載のプロセス。

【請求項21】 請求項15に記載のプロセスであって、微小亀裂を防止するために前記銅層を処理する工程が、少なくとも1つの硝酸アンモニウム、過塩素酸アンモニウム、過硫酸アンモニウム、硝酸テトラメチルアンモニウム、硝酸テトラエチルアンモニウム、亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム、過炭酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、過ヨウ素酸ナトリウム、過硫酸ナトリウム、硝酸カリウム、亜硝酸カリウム、過ホウ酸カリウム、過塩素酸カリウム、過ヨウ素酸カリウム、過硫酸カリウム、硝酸ルビジウム、過塩素酸ルビジウム、硝酸マグネシウム、過塩素酸マグネシウム、次亜塩素酸カルシウム、硝酸カルシウム、過塩素酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、過塩素酸ストロンチウム、および通気された水を用いて該銅層上に酸化物層を形成する工程を含む、プロセス。

【請求項22】 微小亀裂を防止するために前記銅層を処理する工程が、以下：該銅層上に蒸着することによって亜鉛層を堆積させる工程；および該亜鉛層を六価クロム酸化物化合物と接触させる工程を含む、請求項15に記載のプロセス。

【請求項23】 少なくとも1つのクロムおよびニッケルならびに必要に応じて1つ以上のCu、Fe、V、Ti、Al、Si、Pd、Ta、W、Zn、In、Sn、MnおよびCoを、物理的蒸着または化学的蒸着によって堆積させて、約30Åから約500Åの厚さを有するタイコート層を形成する工程をさらに含む、請求項21に記載のプロセス。

【請求項24】 前記酸化された銅層上に1つ以上のシランカップリング剤を堆積させる工程をさらに含む、請求項21に記載のプロセス。

【請求項25】 第一の可撓性ポリマーフィルム、銅層、および第二の可撓性ポリマーフィルムを含む可撓性回路の、約18μmまでの厚さを有する銅層において少なくとも50,000,000の曲げサイクルの間、微小亀裂を防止する方法であって、該可撓性回路が必要に応じて、接着剤を、少なくとも1つの該銅層と該第一の可撓性ポリマーフィルムとの間、および該銅層と該第二の可撓性ポリマーフィルムとの間にさらに含む、方法であって：該銅層の少なくとも片側を、酸性硫酸銅浴中カソード処理、酸化処理、クロム処理、酸浴中カソード処理、タイコート処理およびシラン処理で処理する工程を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は一般に、機械的疲労に対する改良された耐性を有する可撓性回路、およびこ

の改良された可撓性回路の作製方法に関する。特に、本発明は、可撓性回路の銅箔層において微小亀裂の伝播を防止、最小化、および/または遅延するための可撓性回路の銅層の処理に関する。

【0002】

【従来の技術】 可撓性回路は、エレクトロニクス産業において、広範な可撓性相互接続製品（例えばフレキシブル回路基板およびフレックスリジッド回路基板）の製造のための基本材料として使用される。フレックス回路基板およびフレックスリジッド回路基板は、ノートブック型コンピュータ、プリンター、およびディスクドライブ、ならびに多くの医療装置および消費者製品において使用される。可撓性回路はまた、特定の高度な適用（例えば、チップオンフレックスおよびファインライン回路基板）のために使用される。エレクトロニクス産業では、より薄く、より軽く、可撓性のおよびより機能的な製品へと移行しており、可撓性回路に対する需要は増加し続けている。

【0003】 可撓性回路は従来、2つの有機ポリマー層の間に挟まれた1つの銅層（銅導体）からなる。特に、銅箔は基板に結合され、パターン形成され、そしてカバー層が銅箔の上に適用される。この名前が暗示するように、可撓性回路は使用中に曲げおよび伸ばし得る。従って、電気的特性を維持するために、可撓性回路が高度の構造的な保全性を有することが所望される。構造的な保全性は、電気的の不良を導く可撓性の回路の曲げおよび伸ばしによって引き起こされる機械的な疲労に対する耐性を提供する。

【0004】 可撓性回路における機械的な疲労の初期の徴候は、銅箔層の表面での微視的な亀裂の発生および伝播によって特徴づけられる。微視的な亀裂は銅箔の厚みの中へかまたは幅を横切って拡がり得る。可撓性回路が使用されるとき、微視的な亀裂は最終的に、銅箔の厚さを横切り得るかまたは測定に導き得るような目立つ大きさの亀裂となり、ここで、銅箔層の表面において銅箔の小片が遊離される。銅箔層に対するこのタイプの損傷はもちろん電気的な不良を導く。

【0005】 曲げによる亀裂の発生および伝播は、「疲労」と呼ばれる。疲労には3つの主要なタイプがある；すなわち、ロール疲労、曲げ（flex）疲労、および折り曲げ（fold）疲労。ロール疲労は主に可撓性回路の銅箔における2つの力に起因し得る。図1を参照して、可撓性回路10は矢印12によって示される様に前後に移動される。この動きはディスクドライブの動作を模倣している。矢印14は、可撓性回路10（および特に銅箔、ここでは示さず）における張力を表す。矢印16は、可撓性回路10（および特に銅箔、ここでは示さず）における圧縮力を示す。可撓性回路10が矢印12に沿って前後に移動されるとき、張力および圧縮力はそこで前後に移動する。張力および圧縮力によって課され

た一定に繰り返されたストレスは、可撓性回路 10 中にある銅箔のロール疲労を導く。曲げ疲労は、可撓性回路を 2 点で保持して、2 つの保持点の間の約半分の点に可撓性回路に垂直応力 (force normal) を適用し、続いて、反対の ( $180^\circ$ ) 方向で可撓性回路に別の垂直応力を適用することによって特徴付けられる。折り曲げ疲労は、最初に  $135^\circ$  の屈曲で可撓性回路を曲げ、次いで可撓性回路を  $0 \sim 2^\circ$  の屈曲を有するように曲げ、次いで  $135^\circ$  に伸ばして戻すことによって特徴づけられる。この動きはプリンターヒンジの動作を模倣している。

【0006】疲労の主な 3 つのタイプ (ロール疲労、曲げ疲労、および折り曲げ疲労) は一般に、高サイクル、低歪み疲労によって引き起こされる。別のタイプの疲労は、低サイクル、高歪み疲労である。高サイクル、低歪み疲労および低サイクル、高歪み疲労の両方に耐性を有する可撓性回路を提供することは困難である。

【0007】図 2A および 2B を参照して、そのいくらかは銅箔の厚さまたは幅に拡がり、そしてそのいくらかは拡がっていない、微視的な亀裂の例示を示す。この例示は、約  $18 \mu\text{m}$  の厚さを有する銅箔の 1600 倍の倍率で撮影された写真に基づく。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の結果、電気的特性を改善した可撓性回路が提供される。電気的特性を改善した可撓性回路は、機械的な疲労に対する改善された耐性を示し、従って、銅箔層の損傷に対する改善された耐性を示し、それにより、電気的特性を改善する。機械的な疲労に対する改善された耐性は、銅箔層の微小亀裂に対する耐性の増強の原因となり得る。

【0009】また本発明の結果、特性を導入するために改善された曲げを有する可撓性回路も提供される。この関連で、本発明は、高サイクル、低歪み疲労および低サイクル、高歪み疲労の両方に対する耐性を有する可撓性回路を提供する。

【0010】

【課題を解決するための手段】1 実施態様においては、本発明は、第一の可撓性ポリマーフィルム；少なくとも片側に微小亀裂防止層を有する銅層であって、微小亀裂防止層は、可撓性積層体の約  $18 \mu\text{m}$  までの厚さを有する銅層において少なくとも 50, 000, 000 の曲げサイクルの間、および/または約  $35 \mu\text{m}$  までの厚さを有する銅層において少なくとも 20, 000, 000 の曲げサイクルの間、微小亀裂を防止するのに十分である、銅層；ならびに第二の可撓性ポリマーフィルム、を含む、可撓性積層体に関する。

【0011】別の実施態様においては、本発明は、可撓性積層体の作製のプロセスに関する。このプロセスは、銅層を提供する工程；微小亀裂を防止するために銅層を処理する工程；銅層の第一の面を第一の可撓性ポリマー

フィルムに付ける工程；銅層にパターン形成する工程；および第二の可撓性ポリマーフィルムを銅層の第二の面に付ける工程を含む。

【0012】さらに別の実施態様においては、本発明は、第一の可撓性ポリマーフィルム、銅層、および第二の可撓性ポリマーフィルムを含む可撓性回路の、約  $18 \mu\text{m}$  までの厚さを有する銅層において少なくとも 50, 000, 000 の曲げサイクルの間、微小亀裂を防止する方法に関し、この可撓性回路は必要に応じて接着剤を、少なくとも 1 つの銅層と第一の可撓性ポリマーフィルムとの間、および銅層と第二の可撓性ポリマーフィルムとの間にさらに含み、銅層の少なくとも片側を酸性硫酸銅浴中カソード処理、酸化処理、クロム処理、酸浴中カソード処理、タイコート処理およびシラン処理で処理する工程を含む。

【0013】本発明は、以下：第一の可撓性ポリマーフィルム；少なくとも片側に微小亀裂防止層を有する銅層であって、この微小亀裂防止層は、可撓性積層体の、約  $18 \mu\text{m}$  までの厚さを有する銅層において少なくとも 50, 000, 000 の曲げサイクルの間、および/または約  $35 \mu\text{m}$  までの厚さを有する銅層において少なくとも 20, 000, 000 の曲げサイクルの間、微小亀裂を防止するのに十分である、銅層；ならびに第二の可撓性ポリマーフィルム、を包含する、可撓性積層体を提供する。

【0014】好適な実施態様においては、上記微小亀裂防止層が、酸性硫酸銅浴を用いて堆積された銅を含む。

【0015】さらに好適な実施態様においては、上記微小亀裂防止層が、少なくとも 1 つのニッケルタイコート層およびクロムタイコート層をさらに含み、この微小亀裂防止層が約  $30 \text{ \AA}$  から約  $500 \text{ \AA}$  の厚さを有する。

【0016】好適な実施態様においては、上記微小亀裂防止層が、約  $0.02 \mu\text{m}$  から約  $2 \mu\text{m}$  の厚さを有する黒色酸化物層を含む。

【0017】好適な実施態様においては、上記微小亀裂防止層が、約  $0.01 \mu\text{m}$  から約  $1 \mu\text{m}$  の厚さを有する褐色酸化物層を含む。

【0018】さらに好適な実施態様においては、上記微小亀裂防止層が、約  $0.002 \mu\text{m}$  から約  $0.1 \mu\text{m}$  の厚さを有するシランカップリング剤層をさらに含む。

【0019】好適な実施態様においては、上記微小亀裂防止層が、クロム酸塩溶液またはカソードクロム電解槽を用いて堆積されたクロム層を含み、この微小亀裂防止層が約  $25 \text{ \AA}$  から約  $125 \text{ \AA}$  の厚さを有する。

【0020】好適な実施態様においては、上記微小亀裂防止層が、クロム、亜鉛および水素阻害剤を含む酸性電解溶液を用いて堆積された、約  $25 \text{ \AA}$  から約  $125 \text{ \AA}$  の厚さを有する、亜鉛およびクロムを含む金属層を含む。

【0021】好適な実施態様においては、上記微小亀裂防止層が、通気された水または酸素プラズマを用いて形

10

20

30

40

50

成される酸化物層を含む。

【0022】好適な実施態様においては、上記微小亀裂防止層が、亜鉛および水素阻害剤を含む酸性電解溶液を用いて堆積された、約2Åから約60Åの厚さを有する、亜鉛金属層を含む。

【0023】好適な実施態様においては、上記ポリマーフィルムが、少なくとも1つのポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、および縮合ポリマーを含む。

【0024】好適な実施態様においては、上記銅層が、約70μmまでの厚さを有する。

【0025】好適な実施態様においては、上記第一の可撓性ポリマーフィルムと上記銅層との間に接着促進剤をさらに含む。

【0026】好適な実施態様においては、上記第二の可撓性ポリマーフィルムと上記銅層との間に接着促進剤をさらに含む。

【0027】本発明はまた、以下の工程：銅層を提供する工程；微小亀裂を防止するために銅層を処理する工程；銅層の第一の面を第一の可撓性ポリマーフィルムに付ける工程；銅箔にパターン形成する工程；および第二の可撓性ポリマーフィルムを銅層の第二の面に付ける工程を含む、可撓性積層体の作製のプロセスを提供する。

【0028】好適な実施態様においては、微小亀裂を防止するために上記銅層を処理する工程が、銅層を、約0.1μmから約10μmの厚さを有する微小亀裂防止層を提供するために十分な時間、約0.1g/lから約50g/lの硫酸銅を含む酸性硫酸銅浴と接触させる工程を含む。

【0029】好適な実施態様においては、微小亀裂を防止するために上記銅層を処理する工程が、銅層を、酸化剤および必要に応じて水酸化物化合物と接触させる工程を含み、この酸化剤が、硝酸アンモニウム、過塩素酸アンモニウム、過硫酸アンモニウム、硝酸テトラメチルアンモニウム、硝酸テトラエチルアンモニウム、亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム、過炭酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、過ヨウ素酸ナトリウム、過硫酸ナトリウム、硝酸カリウム、亜硝酸カリウム、過ホウ酸カリウム、過塩素酸カリウム、過ヨウ素酸カリウム、過硫酸カリウム、硝酸ルビジウム、過塩素酸ルビジウム、硝酸マグネシウム、過塩素酸マグネシウム、次亜塩素酸カルシウム、硝酸カルシウム、過塩素酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、過塩素酸ストロンチウム、通気された水および酸素プラズマから選択される。

【0030】好適な実施態様においては、微小亀裂を防止するために上記銅層を処理する工程が、銅層を、約1秒から約100秒の時間、約0.1g/lから約10g/lのクロム酸塩を含むクロム酸塩溶液と接触させる工程を含む。

【0031】好適な実施態様においては、微小亀裂を防

止するために上記銅層を処理する工程が、銅層を、約2秒から約20秒の時間、約10ASFから約40ASFの電流密度下で、約0.1g/lから約5g/lのクロム化合物を含むカソードクロム電解槽と接触させる工程を含む。

【0032】好適な実施態様においては、微小亀裂を防止するために上記銅層を処理する工程が、銅層を、約1秒から約30秒の時間、約1ASFから約100ASFの電流密度下で、約0.1g/lから約2g/lの亜鉛イオン、約0.3g/lから約5g/lのクロムイオン、および約5ppmから約1000ppmの水素阻害剤、を含むカソードクロム電解槽と接触させる工程を含む。

【0033】好適な実施態様においては、微小亀裂を防止するために上記銅層を処理する工程が、少なくとも1つの硝酸アンモニウム、過塩素酸アンモニウム、過硫酸アンモニウム、硝酸テトラメチルアンモニウム、硝酸テトラエチルアンモニウム、亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム、過炭酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、過ヨウ素酸ナトリウム、過硫酸ナトリウム、硝酸カリウム、亜硝酸カリウム、過ホウ酸カリウム、過塩素酸カリウム、過ヨウ素酸カリウム、過硫酸カリウム、硝酸ルビジウム、過塩素酸ルビジウム、硝酸マグネシウム、過塩素酸マグネシウム、次亜塩素酸カルシウム、硝酸カルシウム、過塩素酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、過塩素酸ストロンチウム、および通気された水を用いて銅層上に酸化物層を形成する工程を含む。

【0034】さらに好適な実施態様においては、少なくとも1つのクロムおよびニッケルならびに必要に応じて1つ以上のCu、Fe、V、Ti、Al、Si、Pd、Ta、W、Zn、In、Sn、MnおよびCoを、物理的蒸着または化学的蒸着によって堆積させて、約30Åから約500Åの厚さを有するタイコート層を形成する工程をさらに含む。

【0035】さらに好適な実施態様においては、上記酸化された銅層上に1つ以上のシランカップリング剤を堆積させる工程をさらに含む。

【0036】好適な実施態様においては、微小亀裂を防止するために上記銅層を処理する工程が、以下：銅層上に蒸着することによって亜鉛層を堆積させる工程；および亜鉛層を六価クロム酸化物化合物と接触させる工程を含む。

【0037】本発明はまた、第一の可撓性ポリマーフィルム、銅層、および第二の可撓性ポリマーフィルムを含む可撓性回路の、約18μmまでの厚さを有する銅層において少なくとも50,000,000の曲げサイクルの間、微小亀裂を防止する方法であって、この可撓性回路が必要に応じて、接着剤を、少なくとも1つの銅層と第一の可撓性ポリマーフィルムとの間、および銅層と第

二の可撓性ポリマーフィルムとの間にさらに含む、方法であって：銅層の少なくとも片側を、酸性硫酸銅浴中カソード処理、酸化処理、クロム処理、酸浴中カソード処理、タイコート処理およびシラン処理で処理する工程を含む、方法を提供する。

#### 【0038】

【発明の実施の形態】 1実施態様においては、本発明は、曲げおよび伸ばしのサイクルの繰返しによって局所的にエネルギーが課されることによる、微小亀裂の伝播の防止、最小化、および／または遅延のための可撓性回路の銅層の種々の処理に関する。別の実施態様において、本発明は銅層における微小亀裂の発生および伝播の防止、最小化、および／または遅延のために処理された銅層を含む可撓性回路に関する。いずれの理論によっても束縛されることを望まないが、可撓回路の銅層のための種々の処理は、銅層上で局所的に課されるエネルギーを減少させると考えられ、このエネルギーは、銅層の比較的大きな領域にわたって局所的に課されたエネルギーを分散する工程、および局所的に課されたエネルギーを吸収する工程の少なくとも1つによって、典型的には張力および／または圧縮力によって引き起こされ、それにより、銅層上に課されるエネルギーを減少させる。局所的に課されたエネルギーの減少によって、銅箔中の微小亀裂の伝播は防止、最小化および／または遅延される。局所的に課されたエネルギーは、基板の比較的小さな部分に適用された応力または力であり、単位領域当たりの大きな力で特徴づけられる。局所的に課されたエネルギーは、銅層の比較的大きな領域にわたって局所的に課されたエネルギーを再分散する工程（それによって銅層上の単位領域当たりの力を減少する）、および局所的に課されたエネルギーを吸収する工程（それによって銅層に移動したエネルギーが散逸する）の少なくとも1つにより減少される。

【0039】本発明による可撓性回路は、第一の可撓性ポリマー基板またはフィルム、微小亀裂防止層を有する銅層、および第二の可撓性ポリマーフィルムまたはカバー層を含む。銅層は銅または銅合金を含む。銅合金は、銅ならびに、アルミニウム、クロム、亜鉛、金、銀、パラジウム、白金、ニッケル、コバルト、チタン、スカンジウムおよびジルコニウムの少なくとも1つを含む。必要に応じて、銅層と、第一の可撓性ポリマーフィルムおよび第二の可撓性ポリマーフィルムの少なくとも1つとの間に接着剤が存在する。

【0040】微小亀裂の伝播の防止、最小化および／または遅延のための銅処理には、1つ以上の酸性硫酸銅浴中カソード処理、酸化処理、クロム処理、亜鉛酸化処理、および酸浴中カソード処理が挙げられる。1実施態様においては、タイコート処理およびシラン処理の少なくとも1つが、1つ以上の酸性硫酸銅浴中カソード処理、酸化処理、クロム処理、亜鉛酸化処理、および酸浴

中カソード処理と組み合わせられる。銅箔の片側または両側が、本発明に従って処理され得る。

【0041】本発明による微小亀裂処理層を有する銅箔を含む可撓性回路は、微小亀裂が起こる前、微小亀裂処理層を有する銅箔を含まない可撓性回路と比較して実質的により多くの曲げサイクルを経ている（すなわち、より長い期間微小亀裂に抵抗する）。1実施態様においては、本発明による微小亀裂処理層を有する銅箔を含む可撓性回路は、微小亀裂が起こる前、微小亀裂処理層を有する銅箔を含まない可撓性回路と比較して25%多い曲げサイクルを経ている。別の実施態様においては、本発明による微小亀裂処理層を有する銅箔を含む可撓性回路は、微小亀裂が起こる前、微小亀裂処理層を有する銅箔を含まない可撓性回路と比較して50%多い曲げサイクルを経ている。さらに別の実施態様においては、本発明による微小亀裂処理層を有する銅箔を含む可撓性回路は、微小亀裂が起こる前、微小亀裂処理層を有する銅箔を含まない可撓性回路と比較して100%多い曲げサイクルを経ている。なおさらに別の実施態様においては、本発明による微小亀裂処理層を有する銅箔を含む可撓性回路は、微小亀裂が起こる前、微小亀裂処理層を有する銅箔を含まない可撓性回路と比較して1桁多い曲げサイクルを経ている。

【0042】1実施態様においては、本発明は、可撓性回路の、約18 $\mu$ mまでの厚さを有する銅層において、少なくとも20,000,000の曲げサイクルの間（ロール疲労）、微小亀裂の防止を可能とする。別の実施態様においては、本発明は、可撓性回路の、約18 $\mu$ mまでの厚さを有する銅層において、少なくとも50,000,000の曲げサイクルの間（ロール疲労）、微小亀裂の防止を可能とする。さらに別の実施態様においては、本発明は、可撓性回路の、約35 $\mu$ mまでの厚さを有する銅層において、少なくとも20,000,000の曲げサイクルの間（ロール疲労）、微小亀裂の防止を可能とする。なおさらに別の実施態様においては、本発明は、可撓性回路の、約35 $\mu$ mまでの厚さを有する銅層において、少なくとも30,000,000の曲げサイクルの間（ロール疲労）、微小亀裂の防止を可能とする。

【0043】銅処理は、銅層上の局所的応力を銅層上の比較的大きな領域に移動させるために機能する、酸性硫酸銅浴中カソード処理を含む。酸性硫酸銅浴は典型的には、約5℃から約50℃の温度で、好ましくは約10℃から約40℃の温度である。酸性硫酸銅浴は好ましくは希釈酸性硫酸銅浴である。これに関連して、酸性硫酸銅浴中の硫酸銅の濃度は、約0.1g/lから約60g/lである。別の実施態様において、硫酸銅の濃度は、約1g/lから約30g/lである。1実施態様において、この実施態様で得られる微小亀裂防止層は、約0.01 $\mu$ mから約30 $\mu$ mの厚さを有する。別の実施態様

において、この実施態様で得られる微小亀裂防止層は、約 0.1  $\mu\text{m}$  から約 10  $\mu\text{m}$  の厚さを有する。

#### 【0044】

【実施例】（実施例 1）1 つは従来のものであり、そして 1 つは本発明によるものである、2 つの可撓性積層体を提供する。第一の可撓性積層体（従来の）は、約 18  $\mu\text{m}$  の厚さを有する銅層、銅箔の片側の次の約 25  $\mu\text{m}$  の厚さを有する 1 つの接着層、および 2 つのポリイミド層（一方は約 25  $\mu\text{m}$  の厚さを有する接着層を被覆し、そして他方は約 50  $\mu\text{m}$  の厚さを有し、銅層に直接接着される）を含む。第二の可撓性積層体（本発明による）はまた、約 18  $\mu\text{m}$  の厚さを有する銅層、銅箔の片側の次の約 25  $\mu\text{m}$  の厚さを有する 1 つの接着層、および 2 つのポリイミド層（一方は約 25  $\mu\text{m}$  の厚さを有する接着層を被覆し、そして他方は約 50  $\mu\text{m}$  の厚さを有し、銅層に直接接着される）を含むが、銅層の片側は、約 1  $\mu\text{m}$  の厚さを有する微小亀裂防止層を形成するために十分な時間、約 30℃ の温度で約 50 g/l の硫酸銅を含む酸性硫酸銅浴と接触される。

【0045】可撓性積層体を、図 1 に示されるのと同様の曲げサイクルに供する。5,000,000 のサイクルの間隔で、銅箔を約 1600 倍の倍率下で試験して、微小亀裂の存在および程度を測定する。第一の可撓性積層体はいくらかの微小亀裂を 5,000,000 のサイクルで、および広範な微小亀裂（いくらかは銅箔を貫く）を 10,000,000 のサイクルで示す。第二の可撓性積層体はいくらかの微小亀裂を 20,000,000 のサイクルで、および広範な微小亀裂（いくらかは銅箔を貫く）を 40,000,000 のサイクルで示す。

【0046】酸化処理を含む銅処理は、可撓性回路の銅層の表面を酸化するための酸化剤の使用を含む。酸化処理は、銅層の比較大きい領域にわたって局所的に課されたエネルギーを分散するためおよび／または局所的に課されたエネルギーを吸収するために機能し、それによってエネルギーは銅層に散逸する。

【0047】1 実施態様においては、酸化処理は、銅層表面上に褐色酸化物を提供する工程を含む。別の実施態様においては、酸化処理は、可撓性回路の銅層の表面上に黒色酸化物層を提供する工程を含む。褐色および黒色酸化物を、好ましくは電流の存在下で、酸化剤と銅層の表面とを接触させることによって提供する。通常の酸化剤は、亜塩素酸塩、亜硫酸塩、次亜塩素酸塩、および次亜硫酸塩を含む。典型的には、黒色酸化物層を、黒色酸化物の酸化と比較して銅箔のより完全な酸化の後に得る。褐色または黒色酸化物を、少なくとも 1 つの酸化剤濃度、および銅箔が酸化剤と接触している時間に依存して得る。褐色酸化物が所望される実施態様において、酸化剤の濃度は約 10 g/l から約 100 g/l、好ましくは約 15 g/l から約 30 g/l である。黒色酸化物

が所望される実施態様において、酸化剤の濃度は約 40 g/l から約 150 g/l、好ましくは約 40 g/l から約 60 g/l である。褐色酸化物が所望される実施態様において、銅箔を、約 10 秒から約 3 分、好ましくは約 30 秒から約 90 秒、酸化剤溶液に接触する。黒色酸化物が所望される実施態様において、銅箔を、約 3 分から約 10 分、好ましくは約 5 分から約 7 分、酸化剤溶液に接触する。これらの実施態様において、褐色酸化物層の厚さは約 0.01  $\mu\text{m}$  から約 1  $\mu\text{m}$  であり、黒色酸化物層の厚さは約 0.02  $\mu\text{m}$  から約 2  $\mu\text{m}$  である。別の実施態様において、褐色酸化物層の厚さは約 0.05  $\mu\text{m}$  から約 0.2  $\mu\text{m}$  であり、黒色酸化物層の厚さは約 0.07  $\mu\text{m}$  から約 0.5  $\mu\text{m}$  である。

【0048】（実施例 2）1 つは従来のものであり、そして 1 つは本発明によるものである、2 つの可撓性積層体を提供する。第一の可撓性積層体（従来の）は、実施例 1 で開示した第一の可撓性積層体と同様である。第二の可撓性積層体（本発明による）は、銅層の片側を黒色酸化物層を提供するために約 6 分間、約 50 g/l の次亜塩素酸ナトリウムを含む酸化溶液と接触させる以外は、実施例 1 の第二の可撓性積層体と同様である。

【0049】可撓性積層体を、図 1 に示されるのと同様の曲げサイクルに供する。5,000,000 のサイクルの間隔で、銅箔を約 1600 倍の倍率下で試験して、微小亀裂の存在および程度を測定する。第一の可撓性積層体はいくらかの微小亀裂を 5,000,000 のサイクルで、および広範な微小亀裂（いくらかは銅箔を貫く）を 10,000,000 のサイクルで示す。第二の可撓性積層体はいくらかの微小亀裂を 20,000,000 のサイクルで、および広範な微小亀裂（いくらかは銅箔を貫く）を 25,000,000 のサイクルで示す。

【0050】（実施例 3）1 つは従来のものであり、そして 1 つは本発明によるものである、2 つの可撓性積層体を提供する。第一の可撓性積層体（従来の）は、実施例 1 で開示した第一の可撓性積層体と同様である。第二の可撓性積層体（本発明による）は、銅層の片側を褐色酸化物層を提供するために約 60 秒間、約 20 g/l の次亜塩素酸ナトリウムを含む酸化溶液と接触させる以外は、実施例 1 の第二の可撓性積層体と同様である。

【0051】可撓性積層体を、図 1 に示されるのと同様の曲げサイクルに供する。5,000,000 のサイクルの間隔で、銅箔を約 1600 倍の倍率下で試験して、微小亀裂の存在および程度を測定する。第一の可撓性積層体はいくらかの微小亀裂を 5,000,000 のサイクルで、および広範な微小亀裂（いくらかは銅箔を貫く）を 10,000,000 のサイクルで示す。第二の可撓性積層体はいくらかの微小亀裂を 25,000,000 のサイクルで、および広範な微小亀裂（いくらかは銅箔を貫く）を 30,000,000 のサイクルで示す。

す。

【0052】別の実施態様において、褐色酸化物を、銅箔と酸化剤および水酸化物化合物の溶液とを接触させることにより提供する。銅箔を、ディップ、スプレー、ワイプ、浸漬などを含む任意の従来の手段を介してこの溶液と接触させるが、この溶液に銅箔を浸漬するのが好ましい。電流を適用する必要はない。

【0053】この実施態様において、溶液の温度は約10℃から約90℃、より好ましくは約40℃から約80℃である。1実施態様において、銅箔を、約2秒から約20秒、より好ましくは約5秒から約10秒、酸化剤溶液中に置く。

【0054】酸化剤は、銅箔の表面を酸化する能力のある化合物である。酸化剤には、アンモニウム、アルカリ金属、およびアルカリ土類金属の酸化剤が挙げられる。本明細書中で使用される用語「アンモニウム」は、アンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) および有機アンモニウムイオン (例えば、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウムおよびテトラブチルアンモニウムイオン) の両方を含む。アルカリ金属には、リチウム、ナトリウム、カリウムおよびルビジウムが挙げられ、ナトリウムおよびカリウムが好ましい。アルカリ土類金属には、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムが挙げられ、マグネシウムおよびカルシウムが好ましい。酸化剤の例には、アンモニウム、アルカリ金属およびアルカリ土類金属、亜塩素酸塩、次亜塩素酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、過炭酸塩、過ホウ酸塩、過塩素酸塩、過ヨウ素酸塩、および過硫酸塩が挙げられる。

【0055】具体例には、硝酸アンモニウム、過塩素酸アンモニウム、過硫酸アンモニウム、硝酸テトラメチルアンモニウム、硝酸テトラエチルアンモニウム、亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム、過炭酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、過ヨウ素酸ナトリウム、過硫酸ナトリウム、硝酸カリウム、亜硝酸カリウム、過ホウ酸カリウム、過塩素酸カリウム、過ヨウ素酸カリウム、過硫酸カリウム、硝酸ルビジウム、過塩素酸ルビジウム、硝酸マグネシウム、過塩素酸マグネシウム、次亜塩素酸カルシウム、硝酸カルシウム、過塩素酸カルシウム、硝酸ストロンチウムおよび過塩素酸ストロンチウムが挙げられる。好ましい酸化剤には、次亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸ナトリウムおよび過硫酸ナトリウムが挙げられる。酸化剤は、溶液中に、約20から約180 g/l、好ましくは約30から約170 g/l、より好ましくは約50から約160 g/lの範囲の量で存在する。

【0056】水酸化物化合物は、溶液中に水酸化物イオンを提供する能力のある任意の化合物である。水酸化物化合物の例には、アンモニウム、アルカリ金属およびア

ルカリ土類金属の水酸化物が挙げられる。水酸化物化合物の具体例には、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、および水酸化カルシウムが挙げられる。水酸化物化合物は、溶液中に、約5 g/l未満、好ましくは約3 g/l未満、より好ましくは約2 g/l未満、より好ましくは約1.5 g/l未満の量で存在する。

【0057】この実施態様において、酸化剤溶液は適切な溶媒 (例えば、水、極性有機液体 (例えば、アルコールおよびグリコール)、および/またはこれらの混合物) を含む。水溶液が好ましい。種々の添加剤をまた酸化剤溶液中に含み得る。

【0058】1実施態様においては、水酸化物化合物に対する酸化剤の g/l での比は少なくとも約20:1である。別の実施態様においては、水酸化物化合物に対する酸化剤の比は少なくとも約30:1である。好ましい実施態様においては、水酸化物化合物に対する酸化剤の比は少なくとも約50:1である。最も好ましい実施態様においては、水酸化物化合物に対する酸化剤の比は少なくとも約60:1である。これらの実施態様において、酸化溶液と金属箔との間の適切な相互作用のためにこの比が必要である。

【0059】この実施態様において、酸化物層は約50から約250 Åの、しかし約250 Å未満の厚さを有する。別の実施態様において、銅箔上で得られる酸化物層の厚さは約75から約200 Å、しかし約200 Å未満である。さらに別の実施態様において、銅箔上で得られる酸化物層の厚さは約100から約175 Å、しかし約175 Å未満である。

【0060】酸化剤を含む溶液は、銅箔上に酸化物層の形成を導く。溶液中に存在する比較的小量の水酸化物化合物の結果、引張応力および圧縮力を散逸するための酸化物層の品質は、銅箔を電気分解的に処理することなく増大する。

【0061】(実施例4) 1つは従来のものであり、そして1つは本発明によるものである、2つの可撓性積層体を提供する。第一の可撓性積層体 (従来) は、実施例1で示した第一の可撓性積層体と同じである。第二の可撓性積層体 (本発明による) は、褐色酸化物層を提供するために、銅層の片側を、約7秒間、約50℃で約90 g/lの次亜塩素酸ナトリウムおよび約2 g/lの水酸化ナトリウムを含む酸化溶液と接触する以外は、実施例1の第二の可撓性積層体と同様である。

【0062】可撓性積層体を、図1に示されるのと同様の曲げサイクルに供する。5,000,000のサイクルの間隔で、銅箔を約1600倍の倍率下で試験して、微小亀裂の存在および程度を測定する。第一の可撓性積層体は、いくらかの微小亀裂を5,000,000のサイクルで、および広がった微小亀裂 (いくらかは銅箔を



貫く)を10,000,000のサイクルで示す。第二の可撓性積層体は、いくらかの微小亀裂を25,000,000のサイクルで、および広がった微小亀裂(いくらかは銅箔を貫く)を30,000,000のサイクルで示す。

【0063】さらに別の実施態様において、表面を化学的に修飾するのに効果的な時間、および十分なレベルの強度で、銅箔表面にプラズマを適用し得、それによって微小亀裂に対する耐性を増強する。フィルム表面の処理のために使用されるプラズマは、非金属化カソードを用いて生成する、イオン化した酸素からなる。用語「非金属化カソード」は、銅層の表面上に金属または金属酸化物が有意なレベルで堆積していないカソードを表す。用語「有意なレベル」とは、X線光電子分光法によって測定したとき、約0.1原子パーセントを超えないレベルを表す。非金属化カソードには炭素カソードのような非金属カソードを含む。1実施態様においては、Al、Ti、V、およびこれらの2以上の混合物から構成されるカソードのような特定の金属カソードを、使用し得る。炭素カソードが好ましい。直流または交流を使用し得、直流が好ましい。プラズマ気体は、酸素、約100%まで、1実施態様では約15%から約100%の濃度の酸素を含む空気または気体状混合物、および1以上の第二の気体(例えば、N<sub>2</sub>、Ar、Kr、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O、CF<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>または1以上の希ガス)であり得る。1実施態様では、プラズマ気体は酸素または空気である。プラズマチャンパー中の圧力は典型的には約10から約500mTorrの範囲、1実施態様では約20から約200mTorr、1実施態様では約30mTorrから約150mTorr、1実施態様では約40から約100mTorrである。放電出力密度は約0.1から約8W/cm<sup>2</sup>、1実施態様では約0.17から約6.2W/cm<sup>2</sup>、1実施態様では約0.34から約2.41W/cm<sup>2</sup>の範囲である。表面への総エネルギー入力は、約0.02から約150J/cm<sup>2</sup>、1実施態様では約0.05から約113J/cm<sup>2</sup>、1実施態様では約0.4から約11.3J/cm<sup>2</sup>の範囲である。

【0064】銅層を、1以上のプラズマ処理工程に供し得る。1実施態様では、酸化処理は、酸素プラズマと可撓性回路の銅層の表面とを接触させて、約0.01μmから約5μm、好ましくは約0.1μmから約1μmの厚さを有する酸化物層を形成する工程を含む。

【0065】(実施例5)1つは従来のものであり、そして1つは本発明によるものである、2つの可撓性積層体を提供する。第一の可撓性積層体(従来のは、実施例1で示した第一の可撓性積層体と同じである。第二の可撓性積層体(本発明による)は、銅層の片側を、約4W/cm<sup>2</sup>の放電出力密度を用いて、150mTorrで、酸素を含む酸化プラズマと接触する以外は、実施例1の第二の可撓性積層体と同じである。

【0066】可撓性積層体を、図1に示されるのと同様の曲げサイクルに供する。5,000,000のサイクルの間隔で、銅箔を約1600倍の倍率下で試験して、微小亀裂の存在および程度を測定する。第一の可撓性積層体は、いくらかの微小亀裂を5,000,000のサイクルで、および広がった微小亀裂(いくらかは銅箔を貫く)を10,000,000のサイクルで示す。第二の可撓性積層体は、いくらかの微小亀裂を30,000,000のサイクルで、および広がった微小亀裂(いくらかは銅箔を貫く)を40,000,000のサイクルで示す。

【0067】さらにまた別の実施態様において、酸化処理は、通気した水溶液中での穏やかな酸化処理を含む。溶液は、銅箔の表面を酸化するために十分な量の溶存酸素を有する水を含む。この実施態様において、通気した水溶液の温度は、約2℃から約50℃である。別の実施態様において、通気した酸化剤水溶液の温度は、約10℃から約40℃である。さらに別の実施態様において、通気した水溶液の温度は、約15℃から約30℃である。1実施態様において、銅箔を、通気した水溶液に約1から約100秒接触する。別の実施態様において、銅箔を、通気した水溶液に約2から約50秒接触する。さらに別の実施態様において、銅箔を、通気した水溶液に約5から約25秒接触する。

【0068】好ましい実施態様において、水は脱イオン水であるが、水道水は使用され得る。通気した水溶液の水は少なくとも約7ppmの溶存酸素を含む。好ましい実施態様において、通気した水溶液の水は少なくとも約7.5ppmの溶存酸素を含む。1実施態様において、水は約8から約20ppmの溶存酸素を含む。別の実施態様において、水は約9から約15ppmを含む。特定のレベルの溶存酸素を含む水は、比較的高レベルの溶存酸素を有する水の取得、または純粋な酸素ガスもしくはは酸素を含む気体を用いて、所望の溶存酸素レベルに達するまで水を通気することによって得られ得る。酸素を含む気体は、空気ならびに酸素と1以上の不活性および非反応性気体(例えば水素、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、およびキセノン)の混合物を含む。本発明のプロセスの間に、通気した水溶液は定期的にまたは頻繁に通気されて、溶存酸素の所望の最小レベルまたは範囲を維持し得る。

【0069】通気した水溶液の酸素レベルは、溶存酸素含量を測定するための任意の公知の手段を使用して定期的にまたは頻繁に測定され得る。例えば、1つの装置は、Yellow Springs Instrument Companyからの商品名YSI Model 57 Series Dissolved Oxygen Meterである。Winkler法に基づいた試薬の方法はまた、使用され得る。ビュレット滴定法、デジタル滴定法、または液滴カウント滴定法を用いる、

溶存酸素試薬のセット、溶存酸素試薬 AccuVac (登録商標) アンプル、および溶存酸素のための Pocket Colorimeter (登録商標) は、Hach Company より入手可能である。

【0070】この実施態様において、通気した水溶液は必要に応じて金属を含まない；すなわち、通気した水溶液は添加された金属または金属化合物が無いことによって特徴づけられる。水道水および脱イオン水中の微量の金属または金属化合物は許容され得る。別の実施態様において、通気した水溶液は有機溶媒を含まない；すなわち、通気した水溶液は添加された有機溶媒が無いことによって特徴づけられる。さらに別の実施態様において、少量（約2重量%未満または約1重量%未満）の有機溶媒が、水道水または脱イオン水中に存在し得る。

【0071】銅箔と通気された水溶液との接触によって形成される酸化物層は非常に薄い。別の実施態様において、酸化物層は約1から約25 Å、しかし約25 Å未満の厚さを有する。別の実施態様において、銅箔上で得られる酸化物層の厚さは約2から約20 Å、しかし約20 Å未満である。さらに別の実施態様において、銅箔上で得られる酸化物層の厚さは約3から約15 Å、しかし約15 Å未満である。

【0072】水および少なくとも7 ppmの溶存酸素を含む通気された水溶液は、銅箔上に比較的薄い酸化物層の形成を導く。溶液中に特定量の溶存酸素が存在するという結果のために、酸化物層の品質は、銅箔を電気分解的に処理することなく増大する。

【0073】（実施例6）1つは従来のものであり、そして1つは本発明によるものである、2つの可撓性積層体を提供する。第一の可撓性積層体（従来）は、実施例1で示した第一の可撓性積層体と同じである。第二の可撓性積層体（本発明による）は、薄い褐色酸化物層を提供するために、銅層の片側を、約20秒間、約30℃で、約12 ppmの溶存酸素を含む酸化溶液と接触する以外は、実施例1の第二の可撓性積層体と同じである。

【0074】可撓性積層体を、図1に示されるのと同様の曲げサイクルに供する。5,000,000のサイクルの間隔で、銅箔を約1600倍の倍率下で試験して、微小亀裂の存在および程度を測定する。第一の可撓性積層体は、いくらかの微小亀裂を5,000,000のサイクルで、および広がった微小亀裂（いくらかは銅箔を貫く）を10,000,000のサイクルで示す。第二の可撓性積層体は、いくらかの微小亀裂を25,000,000のサイクルで、および広がった微小亀裂（いくらかは銅箔を貫く）を30,000,000のサイクルで示す。

【0075】クロム処理を含む銅処理は、銅層の比較的大きな領域にわたって局所的に課されたエネルギーを分散し、および／または局所的に課されたエネルギーを吸収して、それによって銅層へのエネルギーを分散するた

めに機能する。1実施態様において、クロム処理は銅層とクロム酸塩（ $\text{CrO}_3$ ）溶液とを接触する工程を含む。これは、スプレーまたはクロム酸塩溶液中への銅層の浸漬によって達成され得る。クロム酸塩は、クロム酸カリウムおよびクロム酸マグネシウムを含む多くの供給源から誘導され得る。1実施態様において、クロム酸塩溶液中のクロム酸塩の濃度は、約0.1 g/lから約10 g/lである。別の実施態様において、クロム酸塩溶液中のクロム酸塩の濃度は、約1 g/lから約5 g/lである。1実施態様において、銅箔は、約1秒から約100秒、好ましくは約3秒から約10分、クロム酸塩溶液に接触される。

【0076】（実施例7）1つは従来のものであり、そして1つは本発明によるものである、2つの可撓性積層体を提供する。第一の可撓性積層体（従来）は、実施例1で示した第一の可撓性積層体と同じである。第二の可撓性積層体（本発明による）は、銅層の片側を、約7秒間、約25℃の温度で、約2 g/lのクロム酸塩を含むクロム酸塩溶液と接触する以外は、実施例1の第二の可撓性積層体と同じである。

【0077】可撓性積層体を、図1に示されるのと同様の曲げサイクルに供する。5,000,000のサイクルの間隔で、銅箔を約1600倍の倍率下で試験して、微小亀裂の存在および程度を測定する。第一の可撓性積層体は、いくらかの微小亀裂を5,000,000のサイクルで、および広がった微小亀裂（いくらかは銅箔を貫く）を10,000,000のサイクルで示す。第二の可撓性積層体は、いくらかの微小亀裂を20,000,000のサイクルで、および広がった微小亀裂（いくらかは銅箔を貫く）を30,000,000のサイクルで示す。

【0078】別の実施態様において、クロム酸塩処理は、クロム酸塩溶液中のカソード処理を含む。特に、銅箔をクロム含有電解槽中に配置する。クロム含有電解槽は、クロム化合物および必要に応じて効率を増強させる添加剤を含む、水溶液である。この槽に電流が適用されて、その結果、銅箔上にカソードのクロム層が電気分解的に堆積する。クロム化合物は、銅箔上にカソードのクロムまたはクロムの薄層を堆積させ得る任意の化合物である。クロム化合物の例には、酸化クロム（例えば、三酸化クロム）、クロム無水物、クロム酸、六価クロム化合物、二クロム酸塩（例えば、二クロム酸カリウムおよび二クロム酸ナトリウム）、ならびにクロム酸塩（例えば、クロム酸塩カリウム、クロム酸塩ナトリウムおよびクロム酸塩マグネシウム）が挙げられる。クロム化合物は、クロム含有電解槽中に、約0.1から約5 g/l、好ましくは約1から約3 g/lの量で存在する。

【0079】任意の性能増強添加剤は、亜鉛の塩のような亜鉛化合物（例えば、酢酸亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛および硫酸亜鉛）を含む。

【0080】1実施態様において、電着工程の間のクロム含有電解槽の温度は、約15℃から約30℃、好ましくは約20℃から約25℃である。クロム含有電解槽のpHは、特定の実施態様の特定のクロム化合物の主体性に依存し、従って重要ではない。1実施態様において、クロム含有電解槽に適用される電流密度は、約10から約40ASFである。別の実施態様において、電流密度は、約15から約35ASF、より好ましくは約20から約30ASFである。銅箔を、銅箔表面上への比較的薄い均一なカソードクロム層の形成を可能とするために十分な時間、クロム含有電解槽中に置く。1実施態様において、銅箔を、クロム含有電解槽中に約2から約20秒、より好ましくは約5から約10秒置く。

【0081】1実施態様において、得られるカソードクロム層の厚さは約25から約125Åである。好ましい実施態様において、得られるカソードクロム層の厚さは約50から約100Åである。カソードクロム層の厚さは、銅箔の表面全体にわたって実質的に均一であり、そして銅箔の表面上の任意の輪郭に従う。

【0082】(実施例8) 1つは従来のものであり、そして1つは本発明によるものである、2つの可撓性積層体を提供する。第一の可撓性積層体(従来)は、実施例1で示した第一の可撓性積層体と同じである。第二の可撓性積層体(本発明による)は、銅層の片側を、約10秒間、約25℃の温度で、25ASFで、約3g/lのクロムを含むクロム含有電解槽と接触する以外は、実施例1の第二の可撓性積層体と同じである。

【0083】可撓性積層体を、図1に示されるのと同様の曲げサイクルに供する。5,000,000のサイクルの間隔で、銅箔を約1600倍の倍率下で試験して、微小亀裂の存在および程度を測定する。第一の可撓性積層体は、いくらかの微小亀裂を5,000,000のサイクルで、および広がった微小亀裂(いくらかは銅箔を貫く)を10,000,000のサイクルで示す。第二の可撓性積層体は、いくらかの微小亀裂を30,000,000のサイクルで、および広がった微小亀裂(いくらかは銅箔を貫く)を40,000,000のサイクルで示す。

【0084】さらに別の実施態様において、クロム処理は、亜鉛および亜リン酸(phosphorous)のような水素阻害剤を含む、酸性クロム酸塩溶液中のカソード処理を含む。クロム処理は、銅箔を、亜鉛イオン、クロムイオンおよび少なくとも1つの水素阻害剤を含む電解質溶液と接触させることによって、銅箔に金属層を適用する。電解質溶液のための亜鉛イオンの供給源は、任意の亜鉛塩であり得る。例には、ZnSO<sub>4</sub>、ZnCO<sub>3</sub>、ZnCrO<sub>4</sub>、ポリリン酸亜鉛、スルファミン酸亜鉛、などが挙げられる。電解質溶液のためのクロムイオンの供給源は、任意の六価クロム塩または化合物であり得、例には、ZnCrO<sub>4</sub>、CrO<sub>3</sub>、三酸化クロム、ク

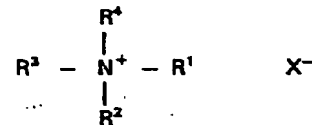
ロム無水物、六価クロム化合物、二クロム酸塩(例えば、二クロム酸カリウムおよび二クロム酸ナトリウム)、ならびにクロム酸塩(例えば、クロム酸カリウム、クロム酸ナトリウムおよびクロム酸マグネシウム)が挙げられる。

【0085】水素阻害剤は、この実施態様の電解質溶液の任意の添加剤であり得、適用プロセスの間の水素の発生を阻害する。これらは以下のイオンを含む: P<sup>+3</sup>、W<sup>+6</sup>、V<sup>+5</sup>、As<sup>+5</sup>、As<sup>+3</sup>、Pb<sup>+2</sup>、Pb<sup>+4</sup>、Hg<sup>+1</sup>、Hg<sup>+2</sup>、Cd<sup>+2</sup>または第四級アンモニウムイオン。P<sup>+3</sup>、W<sup>+6</sup>およびV<sup>+5</sup>が特に好ましく、P<sup>+3</sup>が非常に好ましい。これらのイオンのための供給源には、H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>、Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>、HAsO<sub>3</sub>、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HgSO<sub>4</sub>、CdSO<sub>4</sub>、などが挙げられる。

【0086】第四級アンモニウムイオンは、任意の化合物または以下の式から誘導されるカチオンであり得、

【0087】

【化1】



【0088】ここで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、独立して1から約16の炭素原子、1実施態様では1から約8の炭素原子、1実施態様では約4の炭素原子の炭化水素基であり、そしてX<sup>-</sup>はアニオン(例えば、Cl<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>、炭酸塩、炭酸水素塩、硝酸塩または第四級アンモニウムの対イオンとして作用する他のアニオン)である。特に好ましい第四級イオンには、水酸化テトラブチルアンモニウムから誘導されるテトラブチルアンモニウムイオンが挙げられる。

【0089】電解質溶液中の亜鉛イオンの濃度は、一般に約0.1から約2g/l、1実施態様では約0.3から約1g/l、別の実施態様では約0.4から約0.5g/lの範囲である。電解質溶液中のクロムイオンの濃度は、一般に約0.3から約5g/l、1実施態様では約0.5から約3g/l、別の実施態様では約0.5から約1.0g/lの範囲である。水素阻害剤イオンの濃度は、一般に約5ppmから約1000ppm、1実施態様では約100ppmから約500ppmの範囲である。1実施態様では、電解質溶液中のP<sup>+3</sup>イオンの濃度は、約100ppmから約500ppm、1実施態様では約150ppmから約250ppmの範囲である。

【0090】電解質溶液は、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>のような他の添加剤を、約1から約50g/l、1実施態様では約10から約20g/lの範囲の濃度で含み得る。電解質溶液のpHは一般に、約3から約6、1実施態様では約4から約5の範囲である。使用される電流密度は一般に、約

1 から約  $100 \text{ amps} / \text{ft}^2$  の範囲、1 実施態様では約  $25$  から約  $50 \text{ amps} / \text{ft}^2$  の範囲、別の実施態様では約  $30 \text{ amps} / \text{ft}^2$  である。

【0091】電解質溶液の温度は一般に、約  $20^\circ\text{C}$  から約  $100^\circ\text{C}$ 、1 実施態様では約  $25^\circ\text{C}$  から約  $45^\circ\text{C}$  の範囲である。採用されるめっき時間は一般に、約  $1$  から約  $30$  秒、1 実施態様では約  $5$  から約  $20$  秒の範囲である。1 実施態様では、全体の処理時間は約  $1$  から約  $10$  秒、別の実施態様では、全体の処理時間は約  $2$  から約  $8$  秒である。

【0092】1 実施態様では、電解質溶液中のクロムイオンの亜鉛イオンに対するモル比は、約  $0.2$  から約  $10$ 、1 実施態様では約  $1$  から約  $5$  の範囲である。電解質溶液中の亜鉛イオンの水素阻害剤イオンに対するモル比は、1 実施態様では約  $0.4$  から約  $10$ 、1 実施態様では約  $1$  から約  $2$  の範囲である。

【0093】銅箔に適用される、得られるカソード層の厚さは、一般に、約  $0.001$  から約  $0.5$  ミクロン、1 実施態様において、約  $0.005$  から約  $0.01$  ミクロンの範囲である。

【0094】（実施例 9）2 つの可撓性積層体が提供され、1 つは従来の通りであり、1 つは本発明に従う。第 1 の可撓性積層体（従来の）は、実施例 1 に記載される第 1 の可撓性積層体と同じである。第 2 の可撓性積層体（本発明に従う）は、銅層の片側が、 $30 \text{ ASF}$  下において約  $10$  秒間約  $25^\circ\text{C}$  の温度で、約  $0.5 \text{ g/l}$  の亜鉛、約  $2 \text{ g/l}$  のクロムおよび約  $200 \text{ ppm}$  のリンを含む酸性電解槽と接触することを除いては、実施例 1 の第 2 の可撓性積層体と同じである。

【0095】可撓性積層体を、図 1 に示されるものと類似の曲げサイクルに供する。5,000,000 サイクルの間隔で、約  $1600$  倍の拡大率で銅箔を試験し、微小亀裂の存在および程度を決定する。第 1 の可撓性積層体は、5,000,000 サイクルで幾つかの微小亀裂、および  $10,000,000$  サイクルで広がった微小亀裂（銅箔を介して幾つか）を示す。第 2 の可撓性積層体は、35,000,000 サイクルで幾つかの微小亀裂および  $45,000,000$  サイクルで広がった微小亀裂（銅箔を介して幾つか）を示す。

【0096】銅処理は亜鉛酸化処理を含み得る。亜鉛酸化処理は酸化亜鉛を形成し、これは、銅層の比較的大きな領域にわたり局所的に課せられるエネルギーを分配するためおよび／または局所的に課せられるエネルギーを吸収し、それによって銅層に作動するエネルギーを分散するように機能する。

【0097】1 実施態様において、亜鉛金属層を銅箔上に堆積し、続いて、酸化によって酸化亜鉛層を得た。亜鉛金属層は約  $2 \text{ \AA}$  ～約  $60 \text{ \AA}$  の厚さを有し、別の実施態様においては約  $2 \text{ \AA}$  ～約  $50 \text{ \AA}$ 、なお別の実施態様においては約  $5 \text{ \AA}$  ～約  $40 \text{ \AA}$ 、なおさらに別の実施態様にお

いては約  $10 \text{ \AA}$  ～約  $35 \text{ \AA}$  の厚さを有する。

【0098】1 実施態様において、亜鉛金属層を、蒸着を使用して銅箔表面に塗布する。当該分野で公知の任意の蒸着技術が使用され得る。これらは、物理蒸着（PVD）および化学蒸着（CVD）技術を含む。物理蒸着は、熱エバポレーション、電子ビーム堆積、誘導および／または抵抗堆積、イオンめっき、スパッタリング、プラズマ活性エバポレーション、反応エバポレーション、および活性化反応エバポレーションを含む。物理蒸着は、また、文献中で、真空金属被覆（metallization）および気化コーティングとして引用される。熱蒸着手順において、銅箔に塗布される亜鉛金属を高真空中で（例えば  $10^{-2}$  ～約  $10^{-6} \text{ torr}$ ）加熱し、この際に、亜鉛金属はエバポレートするかまたは昇華し、そして銅箔表面へ移行する。スパッタリング行程において、プラズマ放電中に生成したエネルギー的に不活性なイオンは標的を衝撃し、そして運動量交換によって亜鉛金属の放出を引き起こす。基板と周囲の気体雰囲気との間の温度または濃度勾配により誘導される化学反応により亜鉛金属の移動が行われる化学蒸着と比べると、物理蒸着は本質的に、物理的手段のみによる亜鉛金属の移動および銅箔上の亜鉛層の形成を含む。蒸着の原理および種々の金属の蒸着に有用な方法は、Vapor Deposition, C. F. Powell ら編、John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996 に記載され、これは本明細書中に参考として援用される。

【0099】化学蒸着は、通常、ハロゲン化亜鉛を気化し、そして箔表面における蒸気を分解または反応し、コーティングとして箔の表面上に非揮発性亜鉛金属を生成することにより達成される。蒸着の化学反応は、熱堆積または熱分解、水素還元、金属蒸気による還元、銅箔との反応、化学輸送反応などによって行われ得る。これらの手順は、Vapor Deposition, C. F. Powell ら、J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1996 の 9 章に詳細に記載される。この章は CVD プロセスの説明に関して、本明細書中に参考として援用される。

【0100】亜鉛金属層を、公知の電気めっき技術を使用して表面に六価の酸化クロム層を適用することによって酸化する。このプロセスの間、六価の酸化クロムは三価クロム酸化物に転換するかまたは還元される。得られる三価の酸化クロム層は厚さ約  $20 \text{ \AA}$  ～約  $100 \text{ \AA}$  を有し、1 実施態様においては厚さ約  $20 \text{ \AA}$  ～約  $60 \text{ \AA}$ 、および別の実施態様において厚さ約  $30 \text{ \AA}$  ～約  $40 \text{ \AA}$  を有する。六価の酸化クロムの原料は、三酸化クロム（ $\text{CrO}_3$ ）、クロミルアミド（ $\text{CrO}_2(\text{NH}_2)_2$ ）またはクロミルクロリド（ $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ）のようなクロミル（ $\text{CrO}_2^{+}$ ）化合物、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  または  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  のようなクロム酸塩（ $\text{CrO}_4^{+}$ ）化合物、あるいは  $\text{Na}_2$

$\text{Cr}_2\text{O}_7$ または $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ のようなジクロム酸塩( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )化合物であり得る。電解溶液中の六価の酸化クロム化合物の濃度は一般に、約1～約5 g/lの範囲にあり、1実施態様においては約2～約4 g/lであり、別の実施態様においては約3 g/lである。電解溶液は、約15 g/lまでの範囲内の濃度で $\text{Na}_2\text{SO}_4$ のような他の従来の添加剤を含み得、1実施態様においては、1から約15 g/lである。電解溶液に使用されるpHは通常、約1.5～約9の範囲内にある。電流密度は通常、約2～約20 amp s /  $\text{ft}^2$ の範囲内にあり、1実施態様においては約10～約20 amp s /  $\text{ft}^2$ の範囲内にある。電解溶液の温度は通常、約20～約50℃の範囲内にあり、1実施態様においては約35～約40℃の範囲内にある。通常、使用されるめっき時間は、約2～約15秒の範囲内にあり、1実施態様においては約5～約12秒である。

【0101】酸化亜鉛層は、約3 Å～約80 Åの厚さを有し、1実施態様においては約5 Å～約60 Åの厚さを有し、他の実施態様においては約10 Å～約50 Åの厚さを有し、そしてなお別の実施態様においては約15 Å～約40 Åの厚さを有し、そしてなおさらに別の実施態様においては約20 Å～約35 Åの厚さを有する。

【0102】(実施例10) 2つの可撓性積層体が提供され、1つは従来の通りであり、1つは本発明に従う。第1の可撓性積層体(従来の)は、実施例1に記載される第1の可撓性積層体と同じである。第2の可撓性積層体(本発明に従う)は、銅層の片側が約60 Åの深さまで亜鉛で蒸着することによって接触することを除いては、実施例1の第2の可撓性積層体と同じである。次いで、銅箔で処理された亜鉛を、約40℃で約10秒間15 ASF下で3 g/lの六価の酸化クロム電解溶液と接触する。

【0103】可撓性積層体を図1に示した積層体と類似の曲げサイクルに供する。5,000,000サイクルの間隔で、約1600倍の拡大率で銅箔を試験し、微小亀裂の存在および程度を決定する。第1の可撓性積層体は、5,000,000サイクルで幾つかの微小亀裂、および10,000,000サイクルで広がった微小亀裂(銅箔を介して幾つか)を示す。第2の可撓性積層体は、40,000,000サイクルで幾つかの微小亀裂、および55,000,000サイクルで広がった微小亀裂(銅箔を介して幾つか)を示す。

【0104】銅処理は上記の銅処理の1つと組み合わせたタイコート(tie coat)の堆積を含み得る。タイコートは、銅層の比較的大きな領域にわたり局所的に課せられるエネルギーを分配するためにおよび/または局所的に課せられるエネルギーを吸収し、それによって銅層に作動するエネルギーを分散するように機能する。一般に、タイコートの堆積は金属の堆積工程を含む。

【0105】1実施態様において、タイコート堆積はクロムタイコートの堆積を含む。別の実施態様においては、タイコート処理はニッケルタイコートの堆積を含む。クロムタイコートはクロムまたはクロムベースの合金からなる。合金金属はCu、Ni、Fe、V、Ti、Al、Si、Pd、Ta、W、Zn、In、Sn、Mn、Coおよびそれらの2個以上の混合物から選択される。好ましい合金金属はCu、Fe、V、TiおよびNiを含む。クロムタイコート層は約30 Å～約500 Åの範囲内の厚さを有し、1実施態様においては、約50 Å～約300 Åの範囲内の厚さを有する。

【0106】クロムタイコート層は、必要に応じて、それに付着した銅シードコート層を有する。銅シードコート層は約200 Å～約20000 Åの厚さを有し、1実施態様においては約1200 Å～約5000 Åの厚さを有する。

【0107】ニッケルタイコート層は、ニッケルまたはニッケルベースの合金からなる。合金金属はCu、Cr、Fe、V、Ti、Al、Si、Pd、Ta、W、Zn、In、Sn、Mn、Coおよびそれらの2個以上の混合物から選択される。好ましい合金金属はCu、Fe、V、TiおよびCrを含む。ニッケルタイコート層は約30 Å～約500 Åの範囲内の厚さを有し、1実施態様においては約50 Å～約300 Åの範囲内の厚さを有する。

【0108】ニッケルタイコート層は、必要に応じて、それに付着した銅シードコート層を有し得る。銅シードコート層は約200 Å～約20000 Åの厚さを有し、1実施態様においては約1200 Å～約5000 Åの厚さを有する。

【0109】タイコートは当業者に公知の任意の蒸着技術を使用して形成され得るか、または堆積され得、このような技術は物理蒸着(PVD)および化学蒸着(CVD)を含む。熱エバポレーション堆積手順において、堆積のための金属性材料を、高真空中で(例えば約1 mTorr未満の基本圧、1実施態様においては約0.001 mTorrの基本圧)で加熱し、ここで、金属性材料は、エバポレートするか、または昇華し、そして基板へ移動する。化学蒸着は通常、金属性ハロゲン化合物を気化し、そして基板表面における蒸気を分解または反応し、コーティングとして基板の表面上に非揮発性金属を生成することにより達成される。

【0110】スパッタリングはタイコートを堆積するための有用な蒸着技術である。この技術は、エネルギー性原子またはカソード標的を攻撃するイオンによって引き起こされる物質輸送現象を含み、これはカソード標的を構成する物質がモーメント移動機構を介して蒸気状態への移行を引き起こし、結果として異なる表面になる。コートされる基板はカソードに隣接して配置される。カソード標的は、コーティングを形成する物質からなる。カ

ソードを高い負の電圧に供し、低圧において不活性ガス雰囲気中に配置される。高い電圧の影響下で、大気イオンはカソード標的の表面に対して加速され、ここでイオンのモーメントはカソード標的の表面上の原子に移行され、カソード標的の表面から原子を放出し、これらが接触し隣接した基板への付着を引き起こす。有用な不活性ガスは、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンなどを含む。

【0111】堆積のための金属は、Cr、Crベースの合金、NiおよびNiベースの合金のうちの少なくとも1つである。有用な合金金属は、Cu、Cr、Fe、V、Ti、Al、Ni、Si、Pd、Ta、W、Z、In、Sn、Mn、Co、およびそれらの2個以上の組合せを含む。好ましい合金金属はCu、Fe、Cr、NiおよびVを含む。特に有用な市販のNi合金は、モネル（約67%Ni、30%Cu）、インコネル（約76%Ni、16%Cr、8%Fe）、ニッケル「A」（約99.4%Ni+Co）、ニッケル「D」（約95%Ni、4.5%Mn）、デュラニッケル（約94%Ni、4.5%Al）、キャストニッケル（約97%Ni、1.5%Si）、「K」モネル（約66%Ni、29%Cu、3%Al）、モネル（キャスト）（約63%Ni、30%Cu、1.5%Si）、「H」モネル（キャスト）（約63%Ni、30%Cu、3%Si）、「S」モネル（キャスト）（約63%Ni、30%Cu、4%Si）、インコネル（キャスト）（約72%Ni、16%Cr、8%Fe、2%Si）、Ni-oo-ネル（約42%Ni、30%Fe、22%Cr、3%Mo、2%Cu、1%Ti）、ハステロイ（Hastelloy）合金B（約62%Ni、28%Mo、5%Fe）、ハステロイ合金C（約54%Ni、17%Mo、15%Cr、5%Fe、4%W）ハステロイ合金D（約85%Ni、10%Si、3%Cu）、ハステロイ合金F（約47%Ni、22%Cr、7%Mo、17%Fe）、ハステロイ合金N（約70%Ni、17%Mo、7%Cr、5%Fe）、ハステロイ合金W（約62%Ni、24.5%Mo、5%Cr、5.5%Fe）、ハステロイ合金X（約47%Ni、22%Cr、9%Mo、18%Fe）、イリウムB（約50%Ni、28%Cr、8.5%Mo、5.5%Cu）、イリウムG（約56%Ni、22.5%Cr、6.5%Mo、6.5%Cu）、イリウムR（約68%Ni、21%Cr、5%Mo、3%Cu）、イリウム98（約55%Ni、28%Cr、8.5%Mo、5.5%Cu）、（約80%Ni、20%Cr）、（約60%Ni、24%Fe、16%Cr）、（約35%Ni、45%Fe、20%Cr）、（約45%Ni、55%Cu）などを含む。圧力は約1.5〜約15mTorrの範囲内にあり、1実施態様においては約2.5〜約10mTorrの範囲内にある。

【0112】必要に応じて銅シード層を堆積するために、圧力は約1.5〜約15mTorrの範囲内であり、1実施態様においては約2.5〜約10mTorrの範囲内にある。堆積した銅シードコート層の厚さは約200Å〜約20000Åであり、1実施態様においては約1200Å〜約5000Åである。

【0113】（実施例11）2つの可撓性積層体が与えられ、1つは従来の通りであり、1つは本発明に従う。第1の可撓性積層体（従来の）は、実施例1に記載される第1の可撓性積層体と同じである。第2の可撓性積層体（本発明に従う）は、酸性硫酸銅処理に加えて、約2000Åの厚さを有する銅シード層を8mTorrの圧力下で銅層の片側にPVDを介して堆積することを除いては、実施例1の第2の可撓性積層体と同じである。次に、約250Åの厚さを有するクロム層を、8mTorrの圧力下で銅シード層にわたってPVDを介して堆積する。

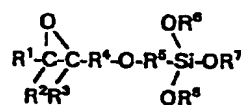
【0114】可撓性積層体を図1に示したものと類いの曲げサイクルに供する。5,000,000サイクルの間隔で、約1600倍の拡大率で銅箔を試験し、微小亀裂の存在および程度を決定する。第1の可撓性積層体は、5,000,000サイクルで幾つかの微小亀裂、および10,000,000サイクルで広がった微小亀裂（銅箔を介して幾つか）を示す。第2の可撓性積層体は、45,000,000サイクルで幾つかの微小亀裂、および55,000,000サイクルで広がった微小亀裂（銅箔を介して幾つか）を示す。

【0115】（実施例12）2つの可撓性積層体が提供され、1つは従来の通りであり、1つは本発明に従う。第1の可撓性積層体（従来の）は、実施例1に記載される第1の可撓性積層体と同じである。第2の可撓性積層体（本発明に従う）は、酸性硫酸銅処理に加えて、約2000Åの厚さを有する銅シード層を8mTorrの圧力下で銅層の片側にPVDを介して堆積することを除いては、実施例1の第2の可撓性積層体と同じである。次に、約250Åの厚さを有するニッケル合金層は、金属源としてのハステロイ合金Dを使用して、8mTorrの圧力下で銅シード層にわたってPVDを介して堆積される。

【0116】可撓性積層体を図1に示したものと類いの曲げサイクルに供する。5,000,000サイクルの間隔で、約1600倍の拡大率で銅箔を試験し、微小亀裂の存在および程度を決定する。第1の可撓性積層体は、5,000,000サイクルで幾つかの微小亀裂、および10,000,000サイクルで広がった微小亀裂（銅箔を介して幾つか）を示す。第2の可撓性積層体は、50,000,000サイクルで幾つかの微小亀裂、および60,000,000サイクルで広がった微小亀裂（銅箔を介して幾つか）を示す。

【0117】シラン処理を含む銅処理は、タイコート処

【化2】

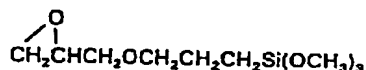


【０１２１】ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は独立して、水素または炭化水素基であり； $R^4$ および $R^5$ は独立してアルキレンまたはアルキリデン基であり； $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は独立して炭化水素基である。炭化水素基は好ましくは１～約１０個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、１～約６個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、１～約４個の炭素原子を有する。これらの炭化水素基は好ましくはアルキルである。アルキレン基またはアルキリデン基 $R^4$ および $R^5$ は好ましくは１～約１０個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、１～約６個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、１～約４個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、１～２個の炭素原子を有する。アルキレン基およびアルキリデン基はメチレン、エチレン、プロピレンなどであり得る。１実施態様において、シランカップリング剤は、以下の式で表される化合物である。

【化3】

シランカップリング剤は、以下の式で表される化合物である。

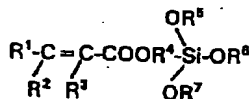
【化5】


$$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

【0127】シランカップリング剤は以下の式で表され得る：

【 0 1 2 8 】

【化6】


$$\begin{array}{c} \text{OR}^4 \\ \diagup \\ \text{R}^1\text{-N-R}^3\text{-Si-OR}^5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}^2 \quad \text{OR}^6 \end{array}$$

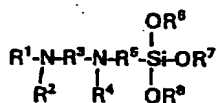
【0129】ここで、 $R^1$ および $R^2$ は独立して、水素または炭化水素基であり； $R^3$ はアルキレン基またはアルキリデン基であり； $R^4$ 、 $R^5$ 、および $R^6$ は独立して炭化水素基である。炭化水素基は好ましくは1〜約10個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、1〜約6個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、1〜約4個の炭素原

子を有する。これらの炭化水素基は好ましくはアルキルである（例えば、メチル、エチル、プロピルなど）。アルキレン基またはアルキリデン基は好ましくは1～約10個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、1～約6個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、1～約4個の炭素原子を有する。アルキレン基はメチレン、エチレン、プロピレンなどを含む。1実施態様において、この化合物は、以下の式で表される化合物である。

【0130】  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$   
シランカップリング剤は以下の式で表され得る：

【0131】

【化7】



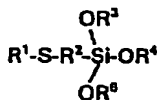
【0132】ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^4$ は独立して、水素または炭化水素基であり； $\text{R}^3$ および $\text{R}^5$ は独立してアルキレン基またはアルキリデン基であり；そして $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、および $\text{R}^8$ は独立して炭化水素基である。炭化水素基は好ましくは1～約10個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、1～約6個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、1～約4個の炭素原子を有する。これらの炭化水素基は好ましくはアルキルである（例えば、メチル、エチル、プロピルなど）。アルキレン基またはアルキリデン基は好ましくは1～約10個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、1～約6個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、1～約4個の炭素原子を有する。アルキレン基はメチレン、エチレン、プロピレンなどを含む。1実施態様において、この化合物は、以下の式で表される化合物である。

【0133】

$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
シランカップリング剤は以下の式で表され得る。

【0134】

【化8】



【0135】ここで、 $\text{R}^1$ は水素または炭化水素基であり； $\text{R}^2$ はアルキレン基またはアルキリデン基であり； $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、および $\text{R}^5$ は独立して炭化水素基である。炭化水素基は好ましくは1～約10個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、1～約6個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、1～約4個の炭素原子を有する。これらの炭化水素基は好ましくはアルキルである（例えば、メチル、エチル、プロピルなど）。アルキレン基またはアルキリデン基は好ましくは1～約10個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、1～約6個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、1～約4個の炭素原子を有する。これらの炭化水素基は好ましくはアルキルである

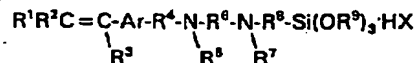
さらに好ましくは、1～約4個の炭素原子を有する。これらの基は好ましくはアルキレンである（例えばメチレン、エチレン、プロピレンなど）。1実施態様において、この化合物は、以下の式で表される：

$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

シランカップリング剤は以下の式で表され得る：

【0136】

【化9】



【0137】ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^7$ は独立して、水素または炭化水素基であり； $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^6$ および $\text{R}^8$ は独立してアルキレン基またはアルキリデン基であり；各々の $\text{R}^9$ は独立して炭化水素基であり； $\text{Ar}$ は芳香族基であり；および $\text{X}$ はハロゲンである。炭化水素基は好ましくは1～約10個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、1～約6個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、1～約4個の炭素原子を有する。これらの炭化水素基は好ましくはアルキルである（例えば、メチル、エチル、プロピルなど）。アルキレン基またはアルキリデン基は好ましくは1～約10個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、1～約6個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、1～約4個の炭素原子を有する。これらの基は好ましくはアルキレンである（例えば、メチレン、エチレン、プロピレンなど）。芳香族基 $\text{Ar}$ は、単核（例えば、フェニレン）であり得または単核を有する多核（例えば、ナフチレン）であり得、特にフェニレンが好ましい。ハロゲン、 $\text{X}$ は好ましくは、塩素または臭素、さらに好ましくは塩素である。1実施態様において、この化合物は、以下の式で表される化合物である。

【0138】

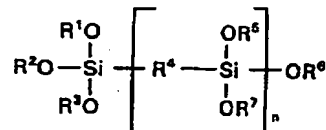
【化10】

$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{HCl}$

【0139】シランカップリング剤は以下の式で表され得る：

【0140】

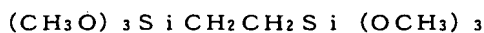
【化11】



【0141】ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ は独立して、炭化水素基であり； $\text{R}^4$ はアルキレン基またはアルキリデン基であり；そして $n$ は0または1である。炭化水素基は好ましくは1～約10個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、1～約6個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、1～約4個の炭素原子を有する。これらの炭化水素基は好ましくはアルキルである



(例えば、メチル、エチル、プロピルなど)。アルキレン基またはアルキリデン基は好ましくは1〜約10個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、1〜約6個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、1〜約4個の炭素原子を含む。この基は好ましくはアルキレンである(例えば、メチレン、エチレン、プロピレンなど)。1実施態様において、この化合物は、以下の式で表される:



1実施態様において、この化合物はテトラエトキシシランである。

【0142】有用なシランカップリング剤の例には、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン; 3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン; 3-アミノプロピルトリエトキシシラン; ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン;  $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン; 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン; 3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン; 3-クロロプロピルトリメトキシシラン; ビニルトリクロロシラン; ビニルトリエトキシシラン; ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン; アミノプロピルトリメトキシシラン; N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン; およびN-フェニルアミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

【0143】シランカップリング剤にはまた、以下も挙げられる: N-(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、4-アミノブチルトリエトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェネチルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル-3-アミノプロピル)トリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル-3-アミノプロピル)トリス(2-エチルヘキソキシ)シラン、6-(アミノヘキシルアミノプロピル)トリメトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、3-(1-アミノプロボキシ)-3, 3-ジメチル-1-プロペニルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリス(メトキシエトキシ)シラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\omega$ -アミノウンデシルトリメトキシシラン、3-[2-N-ベンジルアミノエチルアミノプロピル]トリメトキシシラン、ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、8-ブロモオクチルトリメトキシシラン、ブロモフェニルトリメトキシシラン、3-ブロモプロピルトリメトキシシラン、p-(クロロメチル)フェニルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、クロロフェニルトリエトキシシラン、3-クロロプロ

ピルトリメトキシシラン、2-シアノエチルトリエトキシシラン、2-シアノエチルトリメトキシシラン、(シアノメチルフェネチル)トリメトキシシラン、3-シアノプロピルトリエトキシシラン、3-シクロペンタジエニルプロピルトリエトキシシラン、(N, N-ジエチル-3-アミノプロピル)トリメトキシシラン、ジエチルホスファートエチルトリエトキシシラン、(N, N-ジメチル-3-アミノプロピル)トリメトキシシラン、2-(ジフェニルホスフィノ)エチルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-ヨードプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリス(メトキシエトキシ)シラン、3-メトキシプロピルトリメトキシシラン、N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェネチル-N'-トリエトキシシリルプロピル尿素、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-チオシアナトプロピルトリエトキシシラン、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)アセチルグリシンアミド、トリエトキシシリルプロピル-エチルカルバメート、N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4, 5-ジヒドロイミダゾール、N-トリエトキシシリル-プロピル-o-メントカルバメート、N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]フタルアミド酸(phthalamic acid)、N-(トリエトキシシリルプロピル)尿素、1-トリメトキシシリル-2-(p, m-クロロメチル)-フェニルエタン、 $\beta$ -トリメトキシシリルエチル-2-ピリジン、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-N-メチル-N, N-ジアリルアンモニウムクロリド、トリメトキシシリルプロピルジエチレントリアミン、N-[3-トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン三酢酸三ナトリウム塩、トリメトキシシリルプロピルイソチオウロニウムクロリド、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)ピロール、N-トリメトキシシリルプロピルトリ-N-ブチルアンモニウムブロミド、およびN-トリメトキシシリルプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロリド。シランカップリング剤にはまた、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロボキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス-t-ブトキシシラン、ビニルトリイソプロペノキシシラン、およびビニルトリス(t-ブチルペルオキシ)シランも挙げられる。

【0144】シランカップリング剤にはさらに、以下が挙げられる: 2-アセトキシエチルトリクロロシラン、3-アクリルオキシプロピルトリクロロシラン、アリル

トリクロロシラン、8-ブロモオクチルトリクロロシラン、ブロモフェニルトリクロロシラン、3-ブロモプロピルトリクロロシラン、2-(カルボメトキシ)エチルトリクロロシラン、1-クロロエチルトリクロロシラン、2-クロロエチルトリクロロシラン、p-(クロロメチル)フェニルトリクロロシラン、クロロメチルトリクロロシラン、クロロフェニルトリクロロシラン、3-クロロプロピルトリクロロシラン、(3-シアノブチル)トリクロロシラン、2-シアノエチルトリクロロシラン、3-シアノプロピルトリクロロシラン、(ジクロロメチル)トリクロロシラン、(ジクロロフェニル)トリクロロシラン、6-ヘキシー-1-エニルトリクロロシラン、3-メタクリル-オキシプロピルトリクロロシラン、3-(4-メトキシフェニル)プロピルトリクロロシラン、7-オクト-1-エニルトリクロロシラン、3-(N-フタルイミド)プロピルトリクロロシラン、1-トリクロロシリル-2-(p, m-クロロメチルフェニル)エタン、4-[2-(トリクロロシリル)エチル]シクロヘキセン、2-[2-(トリクロロシリル)エチル]ピリジン、4-[2-(トリクロロシリル)エチル]ピリジン、3-(トリクロロシリル)プロピルクロロホルメート、およびビニルトリクロロシラン。

【0145】特に有用なシランカップリング剤には、アミノプロピルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミン)プロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、2-(2-アミノエチル-3-アミノプロピル)トリメトキシシラン、およびN-フェニルアミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

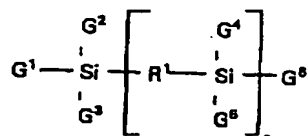
【0146】1実施態様において、シランカップリング剤は3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン以外である。

【0147】別の実施態様において、シラン処理は2個以上のシラン化合物の堆積を含む。以下に表されるように、2個以上のシランのうち、1つは代表的にはシラン(A)であり、他はシラン(B)である。

【0148】シラン(A)は、以下の式で表される化合物である：

【0149】

【化12】



【0150】ここで、 $G^1$ 、 $G^2$ 、 $G^3$ 、 $G^4$ 、 $G^5$ および $G^6$ は独立して、ハロゲン、ヒドロカルビルオキシ基、

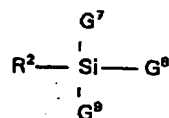
またはヒドロキシ基であり； $R^1$ は炭化水素基または窒素含有炭化水素基であり；そしてnは0または1である。1実施態様においては、 $G^1$ 、 $G^2$ 、 $G^3$ 、 $G^4$ 、 $G^5$ および $G^6$ の各々が独立して、クロロ、アルコキシ、アルコシアルコキシまたはアルコシアルコシアルコキシであり、そして $R^1$ は約10個までの炭素原子のアルキレン基またはアレーン基、あるいは約10個の炭素原子までのモノアミノ-またはポリアミノ-置換アルキレン基またはアレーン基である。1実施態様においては、 $G^1$ 、 $G^2$ 、 $G^3$ および $G^6$ の各々が約10個までの炭素原子のアルコキシ基、アルキルアルコキシ基、アルコシアルコキシ基またはアルコシアルコシアルコキシ基であり、そしてnは0である。

【0151】シラン(A)の例としては、以下が挙げられる：テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラキス(2-エトキシエトキシ)シラン、テトラキス(2-エチルブトキシ)シラン、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)シラン、テトラキス(メトキシエトキシエトキシ)シラン、テトラキス(2-メトキシエトキシ)シラン、テトラキス(1-メトキシ-2-プロポキシ)シラン、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]アミン、ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン、1, 6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、1, 2-ビス(トリクロロシリル)エタン、1, 6-ビス(トリクロロシリル)ヘキサン、および1, 8-ビス(トリクロロシリル)オクタン。

【0152】シラン(B)は以下の式で表される化合物であり：

【0153】

【化13】



【0154】ここで、 $R^2$ は有機官能基であり、この有機官能基は、前記別の基板と反応性であるかまたはこれに対する親和性を有し；そして $G^7$ 、 $G^8$ および $G^9$ は独立してハロゲン、ヒドロカルビルオキシ、またはヒドロキシ基である。1実施態様において、 $R^2$ はアミノ-、ヒドロキシー、および/またはアルコキシー含有炭化水素基である。1実施態様において、 $G^7$ 、 $G^8$ および $G^9$ の各々はクロロ、メトキシ、またはエトキシである。

【0155】シラン(B)の例には、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン；3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン；3-アミノプロピルトリエ

トキシシラン；ビス（2-ヒドロキシエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン；β-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン；3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン；3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン；3-クロロプロピルトリメトキシシラン；ビニルトリクロロシラン；ビニルトリエトキシシラン；ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン；アミノプロピルトリメトキシシラン；N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン；およびN-フェニルアミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

【0156】シラン（B）の例にはまた、以下も挙げられる：N-（3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、4-アミノブチルトリエトキシシラン、（アミノエチルアミノメチル）フェネチルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル-3-アミノプロピル）トリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル-3-アミノプロピル）トリリス（2-エチルヘキソキシ）シラン、6-（アミノヘキシルアミノプロピル）トリメトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、3-（1-アミノプロボキシ）-3, 3-ジメチル-1-プロペニルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリス（メトキシエトキシ）シラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ω-アミノウンデシルトリメトキシシラン、3-〔2-N-ベンジルアミノエチルアミノプロピル〕トリメトキシシラン、ビス（2-ヒドロキシエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、8-プロモオクチルトリメトキシシラン、プロモフェニルトリメトキシシラン、3-プロモプロピルトリメトキシシラン、p-（クロロメチル）フェニルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、クロロフェニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、2-シアノエチルトリエトキシシラン、2-シアノエチルトリメトキシシラン、（シアノメチルフェネチル）トリメトキシシラン、3-シアノプロピルトリエトキシシラン、3-シクロペンタジエニルプロピルトリエトキシシラン、（N, N-ジエチル-3-アミノプロピル）トリメトキシシラン、ジエチルホスファートエチルトリエトキシシラン、（N, N-ジメチル-3-アミノプロピル）トリメトキシシラン、2-（ジフェニルホスフィノ）エチルトリエトキシシラン、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-ヨードプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキ

シプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリス（メトキシエトキシ）シラン、3-メトキシプロピルトリメトキシシラン、N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェネチル-N'-トリエトキシシリルプロピル尿素、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-（N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン、3-チオシアナトプロピルトリエトキシシラン、N-（3-トリエトキシシリルプロピル）アセチルグリシンアミド、トリエトキシシリルプロピルエチルカルバメート、N-〔3-（トリエトキシシリル）プロピル〕-4, 5-ジヒドロイミダゾール、N-トリエトキシシリルプロピル-ο-メントカルバメート、N-〔3-（トリエトキシシリル）プロピル〕フタルアミド酸、N-（トリエトキシシリルプロピル）尿素、1-トリメトキシシリル-2-（p, m-クロロメチル）-フェニルエタン、β-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジン、N（3-トリメトキシシリルプロピル）-N-メチル-N, N-ジアリルアンモニウムクロリド、トリメトキシシリルプロピルジエチレントリアミン、N-〔（3-トリメトキシシリル）プロピル〕エチレンジアミン三酢酸三ナトリウム塩、トリメトキシシリルプロピルイソチオウロニウムクロリド、N-（3-トリメトキシシリルプロピル）ピロール、N-トリメトキシシリルプロピルトリ-N-ブチルアンモニウムブロミド、およびN-トリメトキシシリルプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロリド。シラン（B）の例にはまた、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロボキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス-ε-プトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリイソプロボキシシラン、およびビニルトリス（ε-ブチルペルオキシ）シランも挙げられる。

【0157】シラン（B）の例にはさらに、以下が挙げられる：2-アセトキシエチルトリクロロシラン、3-アクリルオキシプロピルトリクロロシラン、アリルトリクロロシラン、8-プロモオクチルトリクロロシラン、プロモフェニルトリクロロシラン、3-プロモプロピルトリクロロシラン、2-（カルボメトキシ）エチルトリクロロシラン、1-クロロエチルトリクロロシラン、2-クロロエチルトリクロロシラン、p-（クロロメチル）フェニルトリクロロシラン、クロロメチルトリクロロシラン、クロロフェニルトリクロロシラン、3-クロロプロピルトリクロロシラン、（3-シアノブチル）トリクロロシラン、2-シアノエチルトリクロロシラン、3-シアノプロピルトリクロロシラン、（ジクロロメチル）トリクロロシラン、（ジクロロフェニル）トリクロロシラン、6-ヘキシー-1-エニルトリクロロシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリクロロシラン、3-（4-メトキシフェニル）プロピルトリクロロシラン、

7-オクト-1-エニルトリクロロシラン、3-(N-フタルイミド)プロピルトリクロロシラン、1-トリクロロシリル-2-(p, m-クロロメチルフェニル)エタン、4-[2-(トリクロロシリル)エチル]シクロヘキサン、2-[2-(トリクロロシリル)エチル]ピリジン、4-[2-(トリクロロシリル)エチル]ピリジン、3-(トリクロロシリル)プロピルクロロホルムエート、およびビニルトリクロロシラン。

【0158】1実施態様において、シラン(A)とシラン(B)との重量比は、約5:95〜約95:5が好ましく、約10:90〜約90:10がさらに好ましい。

【0159】1実施態様において、2個のシラン表面処理は、テトラエトキシシランまたはテトラメトキシシランと組み合わせて、N-(2-アミノエチル-3-アミノプロピル)トリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシランまたは3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを含む組成物から誘導される。

【0160】2つのシラン表面処理の銅箔への適用は、箔表面へシラン(A)および(B)のニートな混合物を適用することによってなされ得る。しかし、それらを箔表面に塗布する前に適した媒体中でシランを混合することが一般に好ましい。シランまたはシラン類は媒体と一工程で混合され得るか；あるいは媒体と別々に混合され得るかのいずれかであり、次いで得られる混合物を箔表面への塗布の前に組み合わせる。あるいは、別々の溶液を、継続して銅に塗布し得、塗布の間は乾燥するか、または乾燥しない。シラン混合物は、水分散液もしくは水溶液、水とアルコールの混合物、または適切な有機溶媒、またはシラン混合物の水乳濁液、または適切な有機溶媒中のシラン混合物の溶液の水性乳濁液の形態で、箔表面に塗布され得る。従来の有機溶媒が使用され得る。これらは、アルコール、エーテル、ケトン、および脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素あるいはN, N-ジメチルホルムアミドのようなアミドとこれらとの混合物を含む。有用な溶媒は、良好な湿潤および乾燥特性を有する溶媒であり、例えば、水、エタノール、イソプロパノール、およびメチルエチルケトンを含む。シランまたはシラン混合物の水性乳濁液は、非イオン性分散剤を含む従来の分散剤および界面活性剤を使用した従来の方法で形成され得る。このような溶液または乳濁液中のシランまたはシラン混合物の濃度は、このようなシランの約100重量%までであり得るが、好ましくは約0.1重量%〜約5重量%の範囲である。1つまたは2つのシラン表面処理は、逆ローラーコーティング(reverse roller coating)、ドクターブレードコーティング(doctor blade coating)、浸漬、ペイント、およびスプレーを含む、公知の塗布法を使用して箔表面に塗布され得る。

【0161】箔表面への1つまたは2つのシラン表面処理の適用は、典型的に約15℃〜約45℃の温度で行

い、好ましくは約20℃〜約30℃である。箔表面へのシラン表面処理の適用に続き、箔は約60℃〜約170℃の温度まで好ましくは表面の乾燥を向上させるために約0.03〜約5分間加熱され得る。箔上のシラン表面処理の乾燥フィルムの厚さは好ましくは約0.002〜約0.1ミクロンであり、さらに好ましくは約0.005〜約0.02ミクロンである。

【0162】(実施例13) 2つの可撓性積層体が提供され、1つは従来の通りであり、1つは本発明に従う。

第1の可撓性積層体(従来の)は、実施例1に記載される第1の可撓性積層体と同じである。第2の可撓性積層体(本発明に従う)は、酸化処理に加えて、銅層の片側を25℃において約2重量%の3-アミノプロピルトリエトキシシランを含む水溶液と接触し、次いで5分間100℃で加熱することを除いて、実施例4の第2の可撓性積層体と同じである。

【0163】可撓性積層体を図1に示したものと類似の曲げサイクルに供する。5,000,000サイクルの間隔で、約1600倍の拡大率で銅箔を試験し、微小亀裂の存在および程度を決定する。第1の可撓性積層体は、5,000,000サイクルで幾つかの微小亀裂、および10,000,000サイクルで広がった微小亀裂(銅箔を介して幾つか)を示す。第2の可撓性積層体は、20,000,000サイクルで幾つかの微小亀裂、および30,000,000サイクルで広がった微小亀裂(銅箔を介して幾つか)を示す。

【0164】(実施例14) 2つの可撓性積層体が提供され、1つは従来の通りであり、1つは本発明に従う。第1の可撓性積層体(従来の)は、実施例1に記載される第1の可撓性積層体と同じである。第2の可撓性積層体(本発明に従う)は、酸化処理に加えて、銅層の片側を25℃において約0.75重量%のN-(2-アミノエチル-3-アミノプロピル)トリメトキシシランおよび約0.75重量%のテトラメトキシシランを含む水溶液と接触し、次いで5分間100℃で加熱することを除いては、実施例4の第2の可撓性積層体と同じである。

【0165】可撓性積層体を図1に示したものと類似の曲げサイクルに供する。5,000,000サイクルの間隔で、約1600倍の拡大率で銅箔を試験し、微小亀裂の存在および程度を決定する。第1の可撓性積層体は、5,000,000サイクルで幾つかの微小亀裂、および10,000,000サイクルで広がった微小亀裂(銅箔を介して幾つか)を示す。第2の可撓性積層体は、25,000,000サイクルで幾つかの微小亀裂、および35,000,000サイクルで広がった微小亀裂(銅箔を介して幾つか)を示す。

【0166】幾つかの実施態様において、微小亀裂を防ぐために1つより多い銅箔処理を使用することが好ましい。例えば、1実施態様において、銅箔は、酸性硫酸銅槽中でのカソード処理、続いてシラン処理に供する。別

の実施態様において、銅箔は、亜鉛堆積処理、続いて再びクロム酸塩槽中でのカソード処理、続いてシラン処理に供する。なお別の実施態様において、銅箔は、亜鉛イオン、クロム酸塩イオンおよび水素阻害剤を含む酸槽中でのカソード処理、続いてシラン処理に供する。さらに別の実施態様において、銅箔は、通気する水中での酸化、亜鉛イオン、クロム酸塩イオンおよび水素阻害剤を含む酸槽中でのカソード処理、続いてシラン処理に供する。別の実施態様において、銅箔は、褐色酸化または黒色酸化、続いてクロムをベースとするタイコート層の塗布に供する。一般に、金属ベース処理または酸化処理をシラン処理と組み合わせることが好ましい。

【0167】本発明の可撓性回路は、可撓性ポリマーフィルムである少なくとも1つのおよび典型的に2つのポリマー基板を含む。可撓性ポリマー基板は、少なくとも1つの熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂を含むが、典型的に少なくとも1つのポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、および縮合ポリマーを含む。可撓性基板は、約0.2mmまでの範囲の厚さを有し、1実施態様において、約5 $\mu$ m〜約0.15mmの厚さを有し、別の実施態様において、約10 $\mu$ m〜約5000 $\mu$ mの厚さを有し、さらに別の実施態様において、約15 $\mu$ m〜約1000 $\mu$ mの厚さを有する。可撓性基板は、フィルター、ウーブン(woven)ガラス、非ウーブンガラスおよび/または他の繊維状材料と共にあるいはなしで形成され得る。可撓性基板は、単層化フィルムまたは多層化フィルムであり得る。

【0168】可撓性基板を形成するために使用され得る熱硬化性樹脂には、フェノール樹脂、フェノールアルデヒド樹脂、フラン樹脂、アミノプラスチック樹脂、アルキド樹脂、アリル樹脂、エポキシ樹脂、エポキシプレブレグ、ポリウレタン樹脂、熱硬化性ポリエステル樹脂、ポリアミドビスマレイミド樹脂、ポリマレイミドエポキシ樹脂、ポリマレイミドイソシアナート樹脂、シリコーン樹脂、シアナート樹脂、シアナートエポキシ樹脂、シアナートポリマレイミド樹脂、シアナートエポキシポリマレイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂などが挙げられる。

【0169】熱可塑性樹脂には、ポリ $\alpha$ -オレフィン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン-1、エチレン/ビニルコポリマー、エチレンビニルアセテートコポリマー、エチレンアクリル酸コポリマー、エチレンメタクリレートコポリマー、エチレンメチルアクリレートコポリマーなど；ポリプロピレン、エチレンプロピレンコポリマーなどのような熱可塑性プロピレンポリマー；ビニルクロリドポリマーおよびコポリマー；ビニリデンクロリドポリマーおよびコポリマー；ポリビニルアルコール；アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、メタクリレート、アクリルアミドなどからなるアクリルポリマー；ポリエステル；ポリイミ

ド；縮合ポリマー；ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、およびフッ素化エチレンプロピレン樹脂のようなフルオロカーボン樹脂；ポリスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、アクリロニトリルブタジエンスチレンポリマーなどのようなスチレン樹脂が挙げられる。

【0170】ポリエステル樹脂は、二塩基性脂肪族および芳香族カルボン酸およびジオールまたはトリオールから生成される樹脂を含む。これらは、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート(teraphthlate)などを含む。炭酸(例えば、ホスゲン)および二価フェノール(例えば、ビスフェノールA)から誘導した長鎖直鎖ポリエステルである、ポリカーボネートが使用され得る。

【0171】ポリアミド樹脂は、可撓性基板において特に有用である。これらは、四塩基性酸二無水物と、最初にポリアミド酸を与え、次いで熱または触媒によって高分子量直鎖ポリアミドに転化される芳香族ジアミン、とを接触させる工程を含む反応によって生成され得る。

【0172】有用な縮合ポリマーは、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリベンザゾール、芳香族ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルエーテルケトンなどを含む。

【0173】可撓性基板における好ましい材料は、ポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレート、およびポリアミドのようなポリエステルフィルム材料である。これらのフィルム材料は、DuPont,

Allied-Apical, Teijin, KanegafuchiおよびUbe Industriesにより、Mylar(登録商標)、Kapton(登録商標)、Apical(登録商標)およびUplex(登録商標)を含む様々な商品名で販売される。

【0174】可撓性基板は、銅層をそこに加える前に処理してもしなくてもよい。例えば、接着剤のような接着促進剤は、銅層への接着を向上させるために可撓性基板に塗布され得る。使用され得る接着剤の例は、エポキシをベースにした接着剤、ポリアミドをベースにした接着剤およびアクリルをベースにした接着剤を含む。これらは、単独で、もしくはフェノールまたはポリビニルブチラール樹脂と組み合わせて使用し得る。接着剤は約0.1mmまでの範囲の厚さを有し、1実施態様において約5 $\mu$ m〜約5000 $\mu$ mの厚さを有し、別の実施態様において約10 $\mu$ m〜約1000 $\mu$ mの厚さを有し、なお別の実施態様において約15 $\mu$ m〜約500 $\mu$ mの厚さを有する。

【0175】銅層を、処理または未処理の可撓性基板に、積層するかあるいは堆積させる。接着促進剤は、銅箔と可撓性基板との間に存在し得るかまたは存在し得ない。堆積された銅層は、銅箔を前形成され得るかまたは

様々な公知の技術を使用して形成され得、この技術は、電気めっき、非電気めっきおよび蒸着またはそれらの組合せを含む。銅層は、約  $70\mu\text{m}$  までの厚さを有し、1実施態様において、約  $2\mu\text{m}$  ~ 約  $60\mu\text{m}$  の厚さを有し、別の実施態様において、約  $5\mu\text{m}$  ~ 約  $40\mu\text{m}$  の厚さを有する。1実施態様において、この銅層は約  $5\mu\text{m}$  の厚さを有し、1実施態様において、約  $10\mu\text{m}$  の厚さを有し、1実施態様において、約  $15\mu\text{m}$  の厚さを有し、1実施態様において、約  $18\mu\text{m}$  の厚さを有し、1実施態様において、約  $35\mu\text{m}$  の厚さを有する。

【0176】電気めっきは、金属堆積物を形成するための電極表面上への金属コーティングの電気堆積を含む。処理される電極表面は電気めっき溶液または電気めっき槽中のカソードにされる。このような槽は、典型的な水溶液であり、そこから金属は金属塩の溶液を介して電流の流れによって還元される。導電性電極上で金属の電気めっきを行う際、電極および基板はしばしば洗浄、リンス、酸に浸漬するか、または他の前処理もしくは基板の調製に供する。電気めっきプロセスを操作するとき、基板は溶液中に浸漬し、金属アノードから基板カソードまで典型的に必要な電流を流す。溶液をしばしば攪拌し、温度、電流、金属濃度および他の変数を周知の原理を使用して綿密に制御する。

【0177】銅層はまた、非電気めっきを使用して形成され得、これは金属塩の溶液中で、金属と化学還元剤との間の相互作用によって連続したフィルムの制御された自己触媒性堆積である。非電気堆積は、導電性および非導電性表面上に、金属、合金、金属化合物、および複合材料のフィルムを与え得る。非導電性溶液は、溶液安定性、フィルム特性、堆積速度などを制御するために、金属塩、還元剤、pH調整剤または緩衝剤、複合試剤および1つ以上の添加剤を含む。非電気めっきの利点は、非導電性または非導電性表面上に金属をめっきできることである。蒸着技術、PVDおよびCVDの両方はまた、上記されるように約  $70\mu\text{m}$  までの厚さを有する銅を堆積するために使用され得る。

【0178】一旦、銅層が1つの可撓性基板に塗布されると、可撓性のプリントワイヤーボード (printed wiring board) は回路パターンを形成することによって作製され得る。回路パターンを、エッチングプロセスを含む写真平板技術を使用して形成し得、ここで、抵抗槽および腐食液槽を、パターン化された銅箔の回路パターンを離す銅を選択的に除去するために使用する。必要に応じて、接着促進剤を、銅箔の露出した側に塗布し、別の処理または未処理の可撓性基板を、可撓性回路を形成するためにパターン化された銅箔

被覆積層体に固定する。

【0179】本発明の種々の処理は、単一チャンバを使用して連続法で行われ得、このチャンバは各々の処理で最適化される圧力で操作される区分に分割される。様々な処理はまた、各々の処理において別々のチャンバを使用して連続法で行われ得る。様々な処置はまた、各々のプロセス行程を提供するために、単一チャンバおよびチャンバを通る複数の流路を使用する段階的な連続法で行われ得る。

【0180】本発明は、その好ましい実施態様に関連して説明されるが、その様々な改変は明細書を読めば当業者にとって明らかである。従って、本明細書中に記載される本発明は添付の特許請求の範囲内にあるようなこのような改変を包含することを意図されることが理解されるべきである。

【0181】1実施態様においては、本発明は、第一の可撓性ポリマーフィルム；少なくとも片側に微小亀裂防止層を有する銅層であって、微小亀裂防止層が、可撓性積層体の、約  $18\mu\text{m}$  までの厚さを有する銅層において少なくとも50,000,000の曲げサイクルの間、および/または約  $35\mu\text{m}$  までの厚さを有する銅層において少なくとも20,000,000の曲げサイクルの間、微小亀裂を防止するのに十分である、銅層；ならびに第二の可撓性ポリマーフィルム、を含む、可撓性積層体に関する。

【0182】

【発明の効果】本発明の結果、電気的特性を改善した可撓性回路が提供される。電気的特性を改善した可撓性回路は、機械的な疲労に対する改善された耐性を示し、従って、銅箔層の損傷に対する改善された耐性を示し、それにより、電気的特性を改善する。機械的な疲労に対する改善された耐性は、銅箔層の微小亀裂に対する耐性の増強の原因となり得る。

【0183】また本発明の結果、特性を導入するために改善された曲げを有する可撓性回路も提供される。この関連で、本発明は、高サイクル、低歪み疲労および低サイクル、高歪み疲労の両方に対する耐性を有する可撓性回路を提供する。

【図面の簡単な説明】

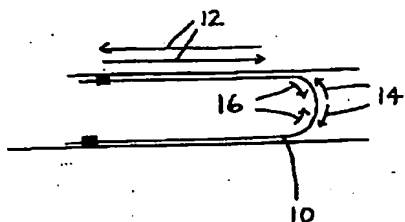
【図1】可撓性回路に関連する曲げおよび対応する力を示す模式図である。

【図2】多くの曲げサイクルの後の、銅層における微小亀裂を示す図である。

【符号の説明】

10 可撓性回路

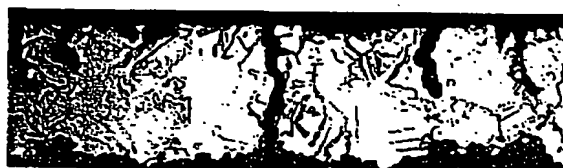
【図 1】



【図 2】



A



B

フロントページの続き

(71)出願人 599167467  
34929 Curtis Boulevard,  
Eastlake, Ohio  
44095, United States  
of America

(72)発明者 チャールズ エイ. ポータス  
アメリカ合衆国 オハイオ 44122, ビ  
ーチウッド, タンブリッジ レーン  
24457  
(72)発明者 チン-ホー リー  
アメリカ合衆国 オハイオ 44124, リ  
ンドハースト, エデンホール ドライブ  
2060

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**